

Untersuchungen zur Mercurierung von Phosphor-Stickstoff-Verbindungen

von

Valoutia Gasparianse

aus

Ghazvine/Iran

1973 № 243

Untersuchungen zur Mercurierung von Phosphor-Stickstoff-Verbindungen

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Valoutia Gasparianse

aus

Ghazvine/Iran

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 16. Mai 1973

Dekan: Universitätsprofessor Dr. W. Heumann

1. Berichterstatter: Professor Dr. K. Brodersen
2. Berichterstatter: Professor Dr. H. Behrens

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1971 bis März 1973 am Institut für Anorganische Chemie I der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt.

Herrn Professor Dr. K. Brodersen danke ich für die Themenstellung, für seine wertvollen Ratschläge und für sein Vertrauen.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
1. Einleitung.....	1
2. Problemstellung.....	4
3. Untersuchungen über Quecksilber-Stickstoff- Verbindungen der Phosphorsäureamide.....	5
3.1. Mercurierung von Phosphorsäuremonoamid.....	5
3.1.1. Umsetzung von Phosphorsäuremonoamid mit Quecksilber(II)-nitrat.....	5
3.1.2. Umsetzung von Phosphorsäuremonoamid mit Quecksilber(II)-chlorid.....	8
3.1.3. Umsetzung von Phosphorsäuremonoamid mit Diquecksilber(I)-nitrat.....	9
3.2. Mercurierung von Phosphorsäurediamid.....	11
3.2.1. Umsetzung von Phosphorsäurediamid mit Quecksilber(II)-nitrat.....	11
3.2.2. Umsetzung von Phosphorsäurediamid mit Quecksilber(II)-chlorid.....	13
3.2.3. Umsetzung von Phosphorsäurediamid mit Diquecksilber(I)-nitrat.....	14
3.3. Mercurierung von Phosphorsäuretriamid.....	15
3.3.1. Umsetzung von Phosphorsäuretriamid mit Quecksilber(II)-nitrat.....	15
3.3.2. Umsetzung von Phosphorsäuretriamid mit Quecksilber(II)-chlorid.....	16
3.3.3. Umsetzung von Phosphorsäuretriamid mit Diquecksilber(I)-nitrat.....	17

3.4.	Ergebnis und Diskussion der Umsetzungen von Phosphorsäureamiden mit Quecksilber (II)-nitrat, Quecksilber(II)-chlorid und Diquecksilber(I)-nitrat.....	19
4.	Untersuchungen an Quecksilber-Stickstoff- Verbindungen der veresterten Amido- phosphorsäuren.....	24
4.1.	Mercurierung von Monoamidophosphorsäure- diphenylester.....	24
4.1.1.	Umsetzung von Monoamidophosphorsäure- diphenylester mit Quecksilber(II)-nitrat...	24
4.1.2.	Umsetzung von Monoamidophosphorsäure- diphenylester mit Quecksilber(II)-chlorid..	26
4.1.3.	Umsetzung von Monoamidophosphorsäure- diphenylester mit Diquecksilber(I)-nitrat..	28
4.2.	Mercurierung von Diamidophosphorsäure- monophenylester.....	28
4.2.1.	Umsetzung von Diamidophosphorsäure- monophenylester mit Quecksilber(II)-nitrat.	28
4.2.2.	Umsetzung von Diamidophosphorsäure- monophenylester mit Quecksilber(II)-chlorid	30
4.2.3.	Umsetzung von Diamidophosphorsäure- monophenylester mit Diquecksilber(I)-nitrat	31
4.3.	Ergebnis und Diskussion der Umsetzungen von veresterten Amidophosphorsäuren mit Quecksilber(II)-nitrat, Quecksilber(II)- chlorid und Diquecksilber(I)-nitrat.....	32

5.	Untersuchungen an Quecksilber-Stickstoff- Verbindungen der veresterten Hydrazido- phosphorsäuren.....	37
5.1.	Mercurierung von Monohydrazidophosphorsäure- diphenylester.....	37
5.1.1.	Umsetzung von Monohydrazidophosphorsäure- diphenylester mit Quecksilber(II)-nitrat....	37
5.1.2.	Umsetzung von Monohydrazidophosphorsäure- diphenylester mit Quecksilber(II)-chlorid...	39
5.1.3.	Umsetzung von Monohydrazidophosphorsäure- diphenylester mit Diquecksilber(I)-nitrat...	39
5.2.	Mercurierung von Dihydrazidophosphorsäure- monophenylester.....	39
5.2.1.	Umsetzung von Dihydrazidophosphorsäure- monophenylester mit Quecksilber(II)-nitrat..	39
5.2.2.	Umsetzung von Dihydrazidophosphorsäure- monophenylester mit Quecksilber(II)-chlorid.	41
5.2.3.	Umsetzung von Dihydrazidophosphorsäure- monophenylester mit Diquecksilber(I)-nitrat.	41
5.3.	Mercurierung von N.N'-Bis(diphenoxyphosphor- säure)-hydrazin.....	42
5.3.1.	Umsetzung von N.N'-Bis(diphenoxyphosphor- säure)-hydrazin mit Quecksilber(II)-nitrat..	42
5.3.2.	Umsetzung von N.N'-Bis(diphenoxyphosphor- säure)-hydrazin mit Quecksilber(II)-chlorid.	43
5.3.3.	Umsetzung von N.N'-Bis(diphenoxyphosphor- säure)-hydrazin mit Diquecksilber(I)-nitrat.	44

5.4.	Ergebnis und Diskussion der Umsetzungen von veresterten Hydrazidophosphorsäuren mit Quecksilber(II)-nitrat, Quecksilber(II)-chlorid und Diquecksilber(I)-nitrat...	44
6.	Untersuchungen an Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen des trimeren Phosphornitril-diamids.....	47
6.1.	Mercurierung von trimerem Phosphornitril-diamid.....	47
6.1.1.	Umsetzung von trimerem Phosphornitrildiamid mit Quecksilber(II)-nitrat.....	47
6.1.2.	Umsetzung von trimerem Phosphornitrildiamid mit Quecksilber(II)-chlorid bzw. -bromid...	48
6.2.	Ergebnis und Diskussion der Umsetzungen von trimerem Phosphornitrildiamid mit Quecksilber(II)-nitrat und Quecksilber(II)-chlorid bzw. -bromid.....	49
7.	Experimenteller Teil.....	52
7.1.	Analysenmethoden und Meßverfahren.....	52
7.1.1.	Quecksilberbestimmung.....	52
7.1.2.	C-H-N-Bestimmung.....	52
7.1.3.	Phosphorbestimmung.....	52
7.1.4.	Aufnahme der Infrarot-Spektren.....	52
7.2.	Darstellung der Verbindungen und Analysenwerte.....	53
7.2.1.	Darstellung der untersuchten Verbindungen..	53
7.2.2.	Analysenwerte der untersuchten Verbindungen	53

8.	Zusammenfassung.....	61
9.	Literaturverzeichnis.....	65

1. Einleitung

Die Reaktionen von Carbonsäureamiden mit Quecksilber(II)-salzen ergeben verschiedene Arten von Mercurierungsprodukten. Einerseits können die aciden Wasserstoffatome der Amidgruppierungen durch Quecksilber substituiert werden. Die am besten untersuchten Verbindungen dieses Typus sind Quecksilber-bisacetamid $(\text{CH}_3\text{CONH})_2\text{Hg}$ und Quecksilber-bisformamid $(\text{HCONH})_2\text{Hg}$ ¹⁻⁶. Beide Verbindungen weisen Gruppenstrukturen auf, - ein Quecksilberatom verbindet zwei Amidreste zu einem diskreten Molekül. Zum anderen können Amide - ähnlich wie Amine - Quecksilber am Stickstoff addieren wie mit Hilfe des IR-Spektrums beim Quecksilber(II)-chlorid-Harnstoffaddukt gezeigt wurde⁶⁻⁸. Außerdem wurden Mercurierungsprodukte aus Quecksilber(II)-salzen und Schwefelsäureamiden untersucht. BRODERSEN stellte eine Substitutionsverbindung der Zusammensetzung $(\text{Pyr})_2(\text{O}_2\text{SNH})_2\text{Hg}$ her, die offenbar ebenfalls Gruppenstruktur aufweist⁹. Bei der Mercurierung von Schwefelsäurediamid mit Quecksilber(II)-salzen entstehen komplexe Gemische, deren Zusammensetzung stark von Mercurierungsreagens und von den Reaktionsbedingungen abhängt. Dieses ist auf eine unvollständige Mercurierung, schwankenden Polymerisationsgrad, sowie zwei verschiedenen möglichen Baugruppen im Polymerisat, $[-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{Hg}-]_n$ und $[-\text{NH}-\text{SO}(\text{NH})-\text{O}-\text{Hg}]_n$, in denen Quecksilber nicht mehr nur an Stickstoff, sondern auch an Sauerstoff gebunden ist, zurückzuführen¹⁰. Im Zusammenhang mit mercurierten Oxosäureamiden ist hier noch das Quecksilber(II)-nitramid $[-\text{N}(\text{NO}_2)-\text{Hg}-]_n$ zu erwähnen¹¹.

Eine weitere Reihe von Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen ist durch Mercurierung N-H-acider Hydrazinderivate zugänglich. Bei der Umsetzung von Quecksilber-bis(acetamid) mit Diacetylhydrazid in Wasser entsteht in einer Transmercurierungsreaktion unlösliches Quecksilber(II)-diacetylhydrazid, dem aufgrund seiner Eigenschaften Polymerkettenstruktur mit

der Baugruppe $-\text{Hg}-\text{N}(\text{OCCH}_3)-\text{N}(\text{OCCH}_3)-$ zugeschrieben wird⁴⁾. Eine analoge Polymerstruktur müßte auch Quecksilber-bis (trifluoracet)-hydrazid $(\text{F}_3\text{CCO})_2\text{N}_2\text{Hg}$ besitzen¹²⁾.

Während über Quecksilber (II)-Stickstoffverbindungen eine große Anzahl von Arbeiten existieren, sind Veröffentlichungen über die gelungene Darstellung von Quecksilber (I)-Stickstoffverbindungen äußerst selten. So sind bis heute nur sehr wenige Substanzen mit N-Hg-Hg-N-Bindungen bekannt. Die alten Arbeiten über die Diquecksilber (I)-Stickstoffverbindungen erwiesen sich später als Quecksilber (II)-Verbindungen (Disproportionierung)¹³⁻¹⁷⁾. So war das 1958 von BRODERSEN und KUNKEL¹⁸⁾ aus N.N'-Diacetylhydrazin und $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in wässriger Lösung dargestellte orangefarbene Diquecksilber (I)-1.2-diacetylhydrazid die erste Verbindung dieser Klasse, die spektrometrisch und röntgenographisch untersucht wurde. BRODERSEN nahm auf Grund seiner Untersuchungen an, daß durch Verknüpfung von zweibindigem Quecksilber im Hg_2^{2+} mit dreibindigem Stickstoff Ketten ausgebildet werden.

WIRTH und DAVIDSON¹⁹⁾ gelang es 1964, die Bildungskonstanten der Anilinkomplexe des Quecksilbers der Oxidationsstufen +2 und +1 auf potentiometrischem und spektrometrischem Weg zu bestimmen. Daraus war zu ersehen, daß die Bildungskonstante des Quecksilber (II)-Komplexes um fast eine Größenordnung größer ist, als die des Quecksilber (I)-Komplexes. Der Unterschied zwischen den Komplexbildungskonstanten des Quecksilbers der Oxidationsstufen +2 und +1 wird mit zunehmender Basizität des Amins größer, was die Disproportionierung von Hg(I) sowie die Bildung der $\text{Hg(II)-N-Verbindungen}$ bei höheren Basizitäten plausibel macht, aber auch die Existenz stabiler $\text{Hg(I)-N-Verbindungen}$ bei niedriger Aminbasizität erwarten läßt. Inzwischen sind Hg(I)-Derivate von Bis(fluorsulfonyl)amin, N.N'-Bis(fluorsulfonyl)harnstoff und von einigen sekundären Aminen schwingungs-

spektroskopisch untersucht worden^{20,21)}. Über die Mercurierung weiterer anorganischer Oxosäureamiden sind zum gegenwärtigen Zeitpunkt keine fundierten Arbeiten bekannt.

2. Problemstellung

Im Zusammenhang mit systematischen Untersuchungen an mercurierten Oxosäure-amiden und -hydraziden soll in der vorliegenden Arbeit versucht werden, die Verhältnisse bei den Umsetzungen von Quecksilber(II)- bzw. Diquecksilber(I)-Salzen mit Phosphor(V)-säure-amiden und -hydraziden sowie deren Estern zu klären.

Eine frühere Arbeit auf diesem Gebiet führte zu unübersichtlichen und nicht interpretierbaren Ergebnissen²²⁾. Aus diesem Grunde wird angestrebt, mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie nähere Aussagen über eine Addition des Quecksilbers an Stickstoff oder an Sauerstoff, bzw. eine Substitution des Wasserstoffs durch Quecksilber zu treffen.

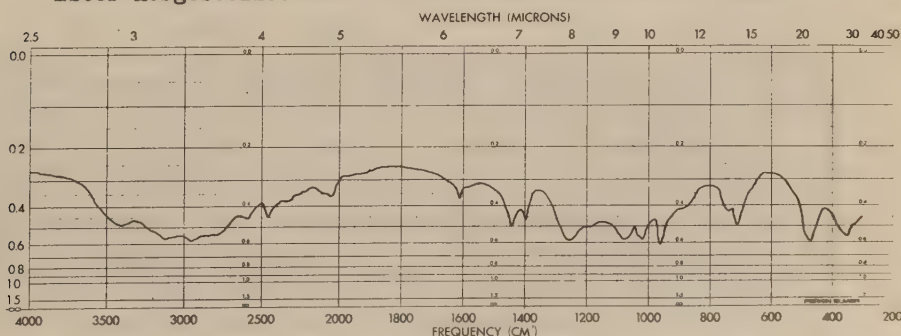
3. Untersuchungen über Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen der Phosphorsäureamide

Wegen der großen Neigung zur Ausbildung von Quecksilber-Stickstoff-Bindungen kann sowohl eine Substitution von Wasserstoffatomen durch Quecksilberatome als auch eine Addition von Quecksilberatomen am freien Elektronenpaar des Stickstoffs der Amidgruppe erfolgen. Die Mercurierung mit Quecksilber(II)- bzw. Diquecksilber(I)-nitrat verläuft reibungslos, dagegen findet bei Verwendung von Quecksilber(II)-chlorid erst nach Zusatz von Natriumacetat eine Reaktion statt. Das Natriumacetat fungiert erstens als Puffer und ermöglicht damit die Deprotonierung der Amidgruppen bei konstantem pH-Wert und zweitens als Protonen-Acceptor, wobei eine Substitution durch Quecksilber eintritt.

3.1. Mercurierung von Phosphorsäuremonoamid

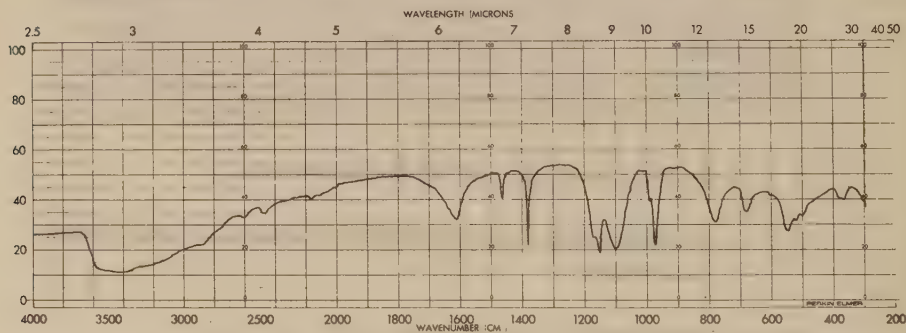
3.1.1. Umsetzung von Phosphorsäuremonoamid mit Quecksilber(II)-nitrat

Phosphorsäuremonamid wurde nach einer Vorschrift von KLEMENT und BECHT²³⁾ durch Verseifung von entsprechenden Ester hergestellt.

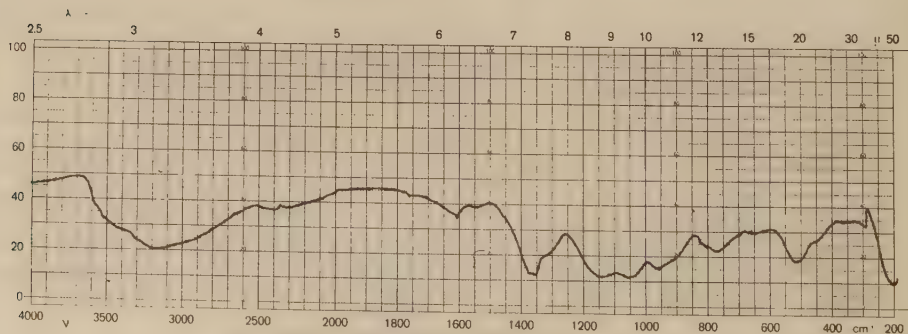


Die Umsetzungen wurden in den Molverhältnissen von 3:2 und 2:1 (jeweils Quecksilber(II)-nitrat zu Phosphorsäuremonoamid) durchgeführt. Die Mikroanalyse sowie die komplexometrische Quecksilber- und gravimetrische Phosphorbestimmung ergaben für die gebildeten Verbindungen je nach eingesetztem Molverhältnis folgende Zusammensetzung: $[\text{PO}_3\text{N}^+\text{H}_2\text{Hg}_{3/2}]_n \cdot n\text{NO}_3^-$ und $[\text{PO}_3\text{N}^+\text{HHg}_{4/2}]_n \cdot n\text{NO}_3^-$.

Die Umsetzungen von KHPO_3NH_2 mit Quecksilber(II)-nitrat ergaben die gleichen Produkte wie die Umsetzungen mit der freien Säure.



IR-Spektrum des $[\text{PO}_3\text{N}^+\text{H}_2\text{Hg}_{3/2}]_n \cdot n\text{NO}_3^-$



IR-Spektrum des $[\text{PO}_3\text{N}^+\text{HHg}_{4/2}]_n \cdot n\text{NO}_3^-$

Im IR-Spektrum des $[\text{PO}_3\text{N}^+\text{H}_2\text{Hg}_{3/2}]_n \cdot n\text{NO}_3^-$ treten die asymmetrische und symmetrische NH-Valenzschwingung im Bereich von 3200 cm^{-1} auf. Die entsprechende NH_2 -Deformationsschwingung wird der Absorption bei 1462 cm^{-1} zugeordnet²⁴⁾. Die Bande bei 1380 cm^{-1} entspricht der asymmetrischen NO_3^- -Valenzschwingung²⁵⁾. Die P=O-Valenzschwingung wird der Bande bei 1152 cm^{-1} zugeordnet. Die asymmetrische P-O-Valenzschwingung der Einfachbindung tritt bei 1100 cm^{-1} auf, während die symmetrische P-O-Valenzschwingung bei 973 cm^{-1} erscheint²⁶⁾. Diese Absorptionen zeigen wegen der Mercurierung eine Frequenzerniedrigung. Die Bande bei 990 cm^{-1} entspricht der NH_2 -Rockingschwingung. Die PN-Valenzschwingung erscheint bei 780 cm^{-1} , während die entsprechende HgN-Valenzschwingung bei 500 cm^{-1} auftritt. Der symmetrischen P-O-Deformationsschwingung entspricht die Absorption bei 550 cm^{-1} . Die asymmetrische P-O-Deformationsschwingung wird der Bande bei 522 cm^{-1} zugeordnet.

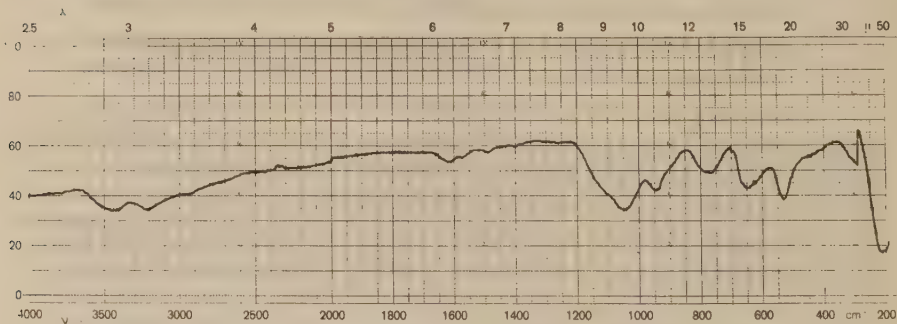
Das Spektrum von $[\text{PO}_3\text{N}^+\text{HHg}_{4/2}]_n \cdot n\text{NO}_3^-$ zeigt bei 3200 cm^{-1} eine breite Bande, die der asymmetrischen und symmetrischen NH-Valenzschwingung zugeordnet wird. Die asymmetrische P-O-Valenzschwingung (wahrscheinlich mit P=O-Valenzschwingung überlagert) erscheint bei 1145 cm^{-1} , während die entsprechende symmetrische P-O-Valenzschwingung bei 960 cm^{-1} auftritt. Die Verschiebung zu niederen Frequenzen ist wie erwartet etwas größer als bei der vorherigen Verbindung, bei der das Stickstoffatom nur einfach mercuriert ist. Die NO_3^- -Valenz- und Deformationsschwingungen treten bei 1375 und 830 cm^{-1} auf. Die Bande bei 770 cm^{-1} wird der PN-Valenzschwingung zugeordnet, während die HgN-Valenzschwingung der bei 515 cm^{-1} auftretenden Bande zugeschrieben wird. Die P-O-Deformationsschwingung fällt wahrscheinlich mit der HgN-Valenzschwingung zusammen. Die Absorption bei 1050 cm^{-1} wird der NH ...O-Deformationsschwingung zugeordnet.

Ein Vergleich der PO-Valenzfrequenzen der beiden Verbindungen zeigt eine Frequenzerniedrigung mit steigendem Quecksilbergehalt, was mit abnehmendem PO-Bindungsgrad verbunden sein muß.

3.1.2. Umsetzung von Phosphorsäuremonoamid mit Quecksilber(II)-chlorid

Die Mercurierung von Phosphorsäuremonoamid mit Quecksilber(II)-chlorid geschieht nur mit Hilfe von säureabspaltenden Reagenzien. Die Umsetzung wurde im stöchiometrischen Verhältnis 1:2:2 (Phosphorsäuremonoamid zu Quecksilber(II)-chlorid zu Natriumacetat) in Wasser durchgeführt. Dabei fiel sofort ein gelber Niederschlag aus, der nach einiger Zeit weiß wurde. Analytisch und spektrometrisch wurde er als $[\text{PO}_3\text{NHHg}_{2/2}\text{HgCl}]_n$ identifiziert.

Bei der Umsetzung von KHPO_3NH_2 mit Quecksilber(II)-chlorid und Natriumacetat ist das gleiche Produkt wie bei der Umsetzung mit der freien Säure entstanden.



IR-Spektrum des $[\text{PO}_3\text{NHHg}_{2/2}\text{HgCl}]_n$

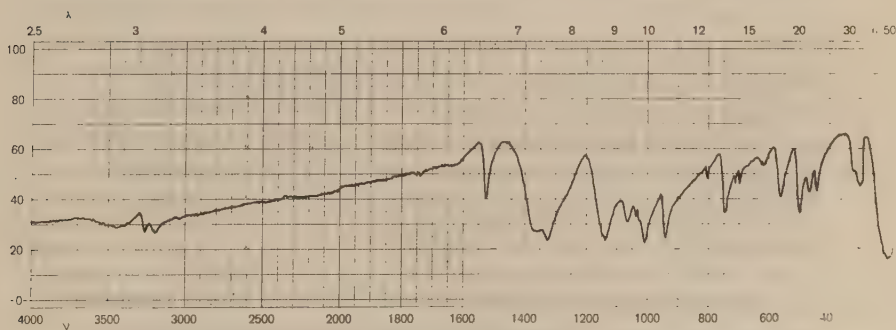
Im IR-Spektrum der Verbindung treten die asymmetrische und symmetrische P-O-Valenzschwingung bei 1050 und 950 cm^{-1}

auf. Die P=O-Valenzschwingung ist wahrscheinlich der asymmetrischen P-O-Valenzschwingung der Einfachbindung überlagert. Die Absorption bei 535 cm^{-1} entspricht der HgN-Valenzschwingung überlagert mit P-O-Deformations-schwingung. Die PN-Valenzschwingung wird der Absorption bei 780 cm^{-1} zugeordnet. Der asymmetrischen und symmetrischen NH-Valenzschwingung entspricht die breite Bande bei 3200 cm^{-1} . Es fehlen jegliche NH_2 -Schwingungen, was ein Beweis für erfolgte Substitution ist.

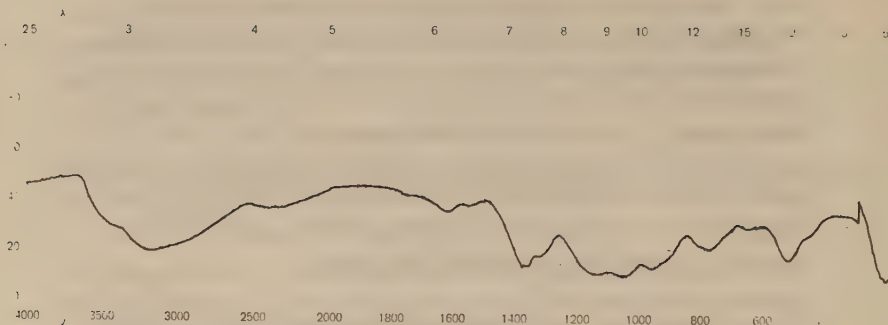
3.1.3. Umsetzung von Phosphorsäuremonoamid mit Diquecksilber(I)-nitrat

Zur Mercurierung von Phosphorsäuremonoamid mit einwertigem Quecksilber wurden die Reaktionspartner in den stöchiometrischen Verhältnissen 2:3 und 2:4 (Phosphorsäuremonoamid zu Diquecksilber(I)-nitrat) in Wasser umgesetzt.

Für die gebildeten Reaktionsprodukte ergaben die Mikroanalyse und die gravimetrische Phosphor- und Quecksilber-Bestimmung abhängig von den stöchiometrischen Verhältnissen die Zusammensetzungen:



IR-Spektrum des $[\text{PO}_3\text{N}^+\text{H}_2(\text{Hg}_2)_{3/2}]_n \cdot n\text{NO}_3^-$



IR-Spektrum des $[\text{PO}_3\text{N}^+\text{H}(\text{Hg}_2)_{4/2}]_n \cdot n\text{NO}_3^-$

Das IR-Spektrum von $[\text{PO}_3\text{N}^+\text{H}_2(\text{Hg}_2)_{3/2}]_n \cdot n\text{NO}_3^-$ zeigt bei 3200 und 3262 cm^{-1} zwei Absorptionen, die der symmetrischen und asymmetrischen NH -Valenzschwingung zugeordnet werden. Die NH_2 -Deformationsschwingung tritt bei 1528 cm^{-1} auf. Der rocking- und wagging-Schwingung der NH_2 -Gruppe werden die Absorptionen bei 1040 und 1010 cm^{-1} zugeordnet. Die asymmetrische und symmetrische P-O-Valenzschwingung erscheint bei 1070 und 950 cm^{-1} . Die P-O-Valenzschwingung liegt bei 1140 cm^{-1} . Die asymmetrische NO_3^- -Valenzschwingung tritt bei 1370 cm^{-1} auf, während die entsprechenden 'out-of-plane'- und 'in-plane'- NO_3^- -Deformationsschwingungen bei 810 und 715 cm^{-1} erscheinen. Die PN-Valenzschwingung wird der Absorption bei 750 cm^{-1} zugeordnet. Die Absorptionen unterhalb 600 cm^{-1} entsprechen der HgN -Valenzschwingung sowie den symmetrischen und asymmetrischen P-O-Deformationsschwingungen. Eine genaue Zuordnung in diesem niederen Bereich konnte nicht getroffen werden.

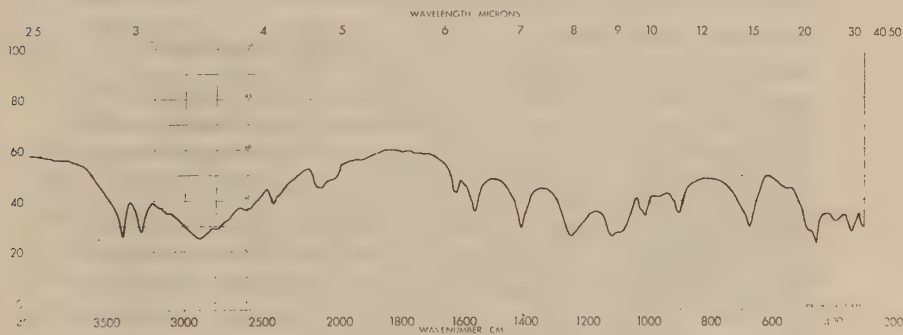
Die NH-Schwingungen erscheinen der freien Säure gegenüber mit erniedrigter Frequenz²⁶⁾. Diese Frequenzerniedrigung ist auf die Bildung der Quecksilber-Stickstoff-Bindung zurückzuführen^{27,28)}.

Im IR-Spektrum von $[\text{PO}_3\text{N}^+\text{H}(\text{Hg}_2)_{4/2}]_n \cdot n\text{NO}_3^-$ wird die breite Bande bei 3200 cm^{-1} der asymmetrischen und symmetrischen NH-Valenzschwingung zugeordnet. Die Absorption bei 1150 und 960 cm^{-1} entsprechen den asymmetrischen und symmetrischen P-O-Valenzschwingungen. Die P=O-Valenzschwingung ist wahrscheinlich mit der asymmetrischen P-O-Valenzschwingung der Einfachbindung überlagert. Die asymmetrische NO_3^- -Valenzschwingung erscheint bei 1370 cm^{-1} . Die Absorption bei 770 cm^{-1} wird der PN-Valenzschwingung zugeordnet. Die P-O-Deformationsschwingung tritt, überlagert mit der NHg-Valenzschwingung, bei 515 cm^{-1} auf. Die Bande bei 1050 cm^{-1} entspricht der $\text{NH}\cdots\text{O}$ -Deformationsschwingung.

3.2. Mercurierung von Phosphorsäurediamid

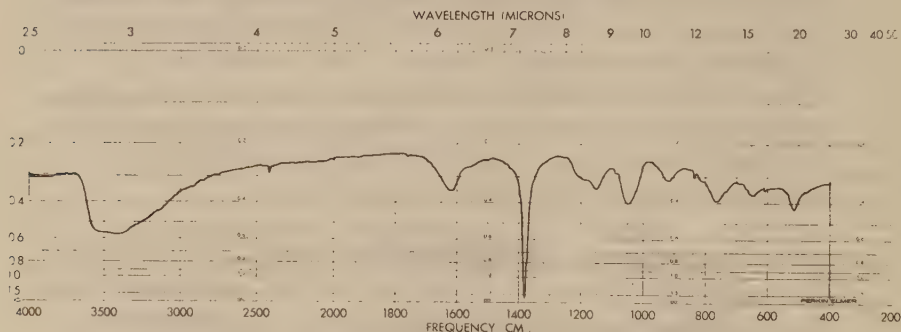
3.2.1. Umsetzung von Phosphorsäurediamid mit Quecksilber (II)-nitrat

Zur Darstellung der Diamidophosphorsäure wird der entsprechende Ester nach der Vorschrift von STOKES^{29,30} mit Kalilauge verseift und das Kaliumsalz mit Essigsäure in Äthanol ausgefällt.



IR-Spektrum des Phosphorsäurediamids

Um eine volle Mercurierung zu erreichen, wurde die Umsetzung im Molverhältnis 1:6 (Phosphorsäurediamid zu Quecksilber(II)-nitrat) in Wasser durchgeführt. Die Analyse ließ auf eine Substitutionsverbindung mit der Zusammensetzung $[\text{PO}_2(\text{N}^+\text{H})_2\text{Hg}_{5/2}]_n \cdot 2\text{nNO}_3^-$ schließen.

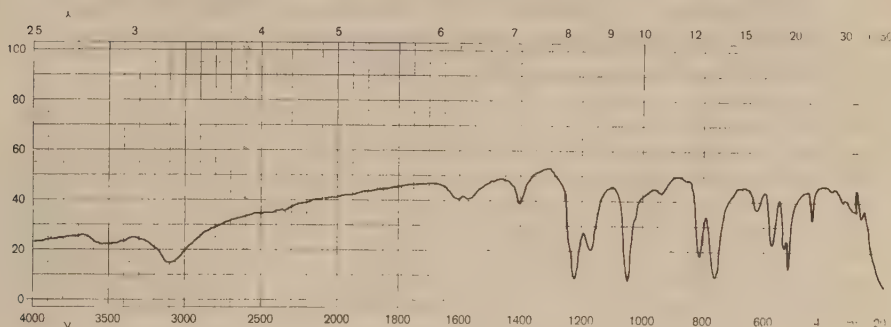


IR-Spektrum des $[\text{PO}_2(\text{N}^+\text{H})_2\text{Hg}_{5/2}]_n \cdot 2\text{nNO}_3^-$

Die Interpretation des Spektrums wurde mit Hilfe der Zuordnungen aus entsprechenden Silber-, Zink- und Barium-Verbindungen getroffen^{26,27,31,32}). Die asymmetrische und symmetrische NH-Valenzschwingung erscheint in diesem Spektrum als breite Bande im Bereich von 3300 cm⁻¹. Die asymmetrische NO₃-Valenzschwingung taucht bei 1380 cm⁻¹ auf, während die entsprechende NO₃-Deformationsschwingung bei 836 cm⁻¹ auftritt. Die P=O-Valenzschwingung erscheint bei 1150 cm⁻¹. Die Absorption bei 1050 cm⁻¹ wird der P-O-Valenzschwingung zugeordnet. Der asymmetrische PN-Valenzschwingung entspricht die Absorption bei 765 cm⁻¹, während die entsprechende PN-Deformationsschwingung mit der HgN-Valenzschwingung in breiter Bande bei 515 cm⁻¹ zusammenfällt²⁶). Die Absorption bei 640 cm⁻¹ wird der P-O-Deformationsschwingung zugeordnet.

3.2.2. Umsetzung von Phosphorsäurediamid mit Quecksilber(II)-chlorid

Die Mercurierung von Phosphorsäurediamid mit Quecksilber(II)-chlorid wird durch Einsatz von Natriumacetat ermöglicht, das als säureabspaltendes Reagenz fungiert. Die Umsetzung wurde im Molverhältnis 1:6:12 (Phosphorsäurediamid zu Quecksilber(II)-chlorid zu Natriumacetat) in Wasser durchgeführt. Die weiße Fällung wurde analytisch und spektrometrisch als $[\text{PO}_2(\text{NH})_2\text{Hg}_{1/2}(\text{HgCl})_2]_n$ identifiziert.



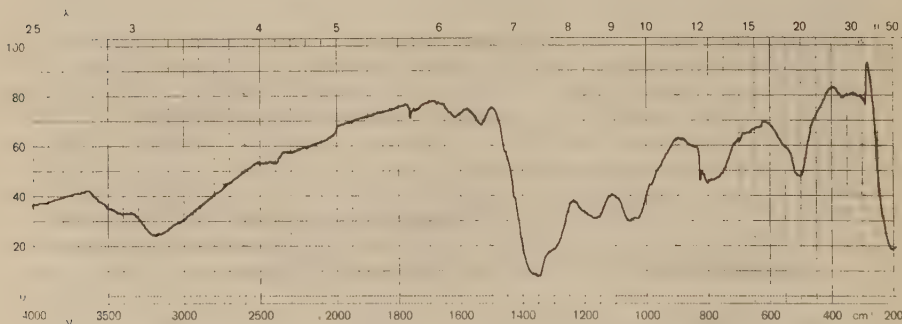
IR-Spektrum des $[\text{PO}_2(\text{NH})_2\text{Hg}_{1/2}(\text{HgCl})_2]_n$

Im IR-Spektrum der Verbindung erscheint bei 3100 cm^{-1} eine breite Bande, die der $\text{NH}\cdots\text{O}$ -Valenzschwingung zugeordnet wird. Die starke Absorption bei 1222 cm^{-1} entspricht der $\text{P}=\text{O}$ -Valenzschwingung, während die $\text{P}-\text{O}$ -Valenzschwingung bei 1170 cm^{-1} auftritt. Die Absorptionen bei 1048 und 812 cm^{-1} werden den $\text{NH}\cdots\text{O}$ -Deformations- und Twisting-Schwingungen zugeordnet. Die Bezeichnung $\text{NH}\cdots\text{O}$ für die Schwingungen der NH -Gruppe soll zum Ausdruck bringen, daß Wasserstoffbrückenbindungen mit Sauerstoff vorliegen. Die Anwesenheit der NH -Gruppen läßt sich durch das Auftreten von $\text{NH}\cdots\text{O}$ -Schwingungen beweisen²⁶⁾. Die Bande bei 1400 cm^{-1} könnte durch Verunreinigungen verursacht sein²⁶⁾. Die PN -Valenzschwingung erscheint bei 760 cm^{-1} . Die entsprechende PN -

Deformationsschwingung wird der Absorption bei 533 cm^{-1} zugeordnet. Die Bande bei 520 cm^{-1} entspricht wieder der HgN-Valenzschwingung.

3.2.3. Umsetzung von Phosphorsäurediamid mit Diquecksilber(I)-nitrat

Um eine maximal mercurierte Diamidophosphorsäure zu erhalten, wurde mit einem Überschuß an Diquecksilber(I)-nitrat gearbeitet. Die Umsetzung wurde im Molverhältnis 1:6 (Phosphorsäurediamid zu Diquecksilber(I)-nitrat) im wässrigen Medium durchgeführt. Das Mercurierungsprodukt ließ sich als $[\text{PO}_2(\text{N}^+\text{H})_2(\text{Hg}_2)_{5/2}]_n \cdot 2\text{nNO}_3^-$ identifizieren.



IR-Spektrum des $[\text{PO}_2(\text{N}^+\text{H})_2(\text{Hg}_2)_{5/2}]_n \cdot 2\text{nNO}_3^-$

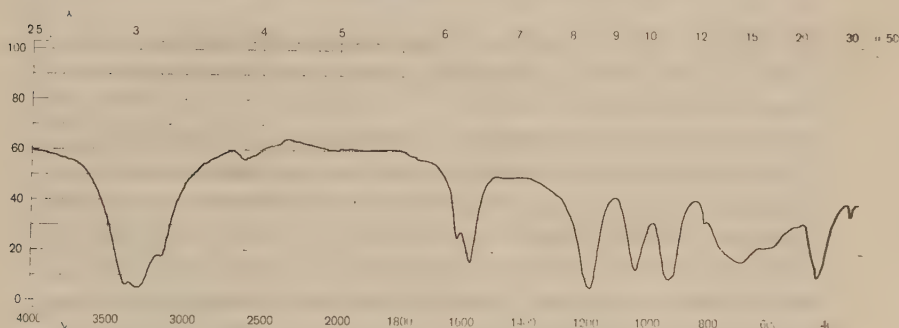
Das IR-Spektrum des mercurierten Phosphorsäurediamids zeigt bei 3200 cm^{-1} eine breite Bande, die der asymmetrischen und symmetrischen NH-Valenzschwingung zugeordnet wird. Die asymmetrische NO_3^- -Valenzschwingung erscheint bei 1370 cm^{-1} , während die entsprechende NO_3^- -Deformationsschwingung der Bande bei 825 cm^{-1} zugeordnet wird. Die Absorption bei 1170 cm^{-1} entspricht der P=O-Valenzschwingung. Die P-O-Valenzschwingung erscheint bei 1058 cm^{-1} . Die asymmetrische PN-Valenzschwingung liegt bei 800 cm^{-1} , während die entsprechen-

de PN-Deformationsschwingung hier mit der HgN-Valenzschwingung bei 504 cm^{-1} zusammenfällt.

3.3. Mercurierung von Phosphorsäuretriamid

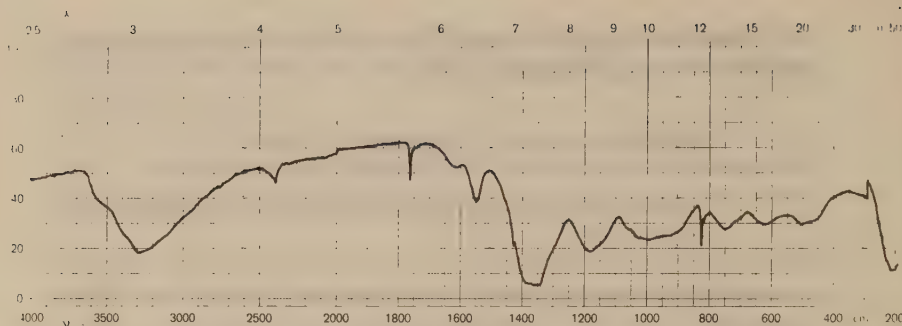
3.3.1. Umsetzung von Phosphorsäuretriamid mit Quecksilber(II)-nitrat

Phosphorsäuretriamid wurde nach einer Vorschrift von KLEMENT und KOCH³³⁾ durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosphoroxychlorid dargestellt. Die Trennung von Ammoniumchlorid wurde mit Diäthylamin erreicht^{34,35)}.



IR-Spektrum des Phosphorsäuretriamids

Die Mercurierungsreaktion wurde im Molverhältnis 6:1 (Quecksilber(II)-nitrat zu Phosphorsäuretriamid) sowohl in absolutem Methanol als auch in wässrigem Medium durchgeführt. Die Analysenergebnisse ergaben, daß das gebildete Mercurierungsprodukt die Zusammensetzung $[\text{PO}(\text{N}^+\text{H})_3\text{Hg}_{6/2}]_n \cdot 3n\text{NO}_3^-$ besitzt.



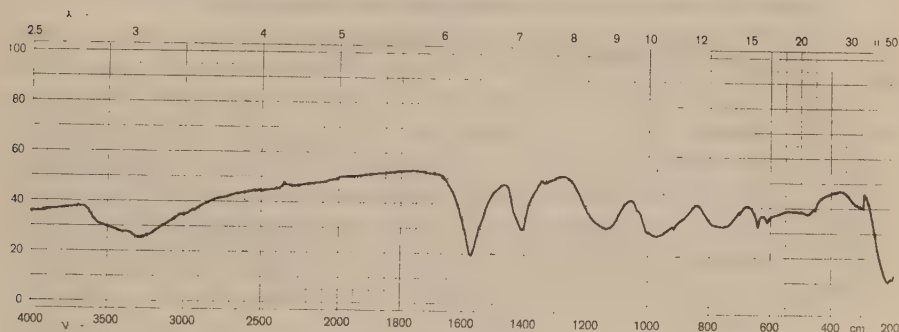
IR-Spektrum des $[PO(N^+H)_3Hg_{6/2}]_n \cdot 3nNO_3^-$

Im IR-Spektrum des mercurierten Phosphorsäuretriamids erscheint die asymmetrische und symmetrische NH-Valenzschwingung im Bereich von 3300 cm^{-1} . Die Absorption bei 1550 cm^{-1} entspricht der NH-Deformationsschwingung. Die Bande bei 1375 cm^{-1} wird der asymmetrischen NO_3 -Valenzschwingung zugeordnet, während die entsprechende NO_3 -Deformationsschwingung bei 825 cm^{-1} auftritt. Die Absorption bei 1182 cm^{-1} entspricht der P=O-Valenzschwingung. Die PN-Valenzschwingung liegt bei 750 cm^{-1} , während die entsprechende PN-Deformationsschwingung der Absorption bei 620 cm^{-1} zugeordnet wird^{36,37)}. Die HgN-Valenzschwingung erscheint bei 506 cm^{-1} . Die breite Bande bei 1000 cm^{-1} wird der NH...O-Twistingschwingung zugeordnet²⁶⁾.

3.3.2. Umsetzung von Phosphorsäuretriamid mit Quecksilber(II)-chlorid

Bei der Umsetzung von Phosphorsäuretriamid mit Quecksilber(II)-chlorid wurde keine Reaktion beobachtet. Erst bei der Zugabe von Natriumacetat (Puffer) fand eine Mercurierung statt. Die Umsetzung wurde im Molverhältnis 1:3:6 (Phosphorsäuretriamid zu Quecksilber(II)-chlorid zu Natrium-

acetat) in Wasser durchgeführt. Das ausgefallene Mercurierungsprodukt wurde als Addukt mit folgender Zusammensetzung $[\text{PO}(\text{NH}_2)_3 \cdot 3\text{HgCl}_2]_n$ identifiziert.



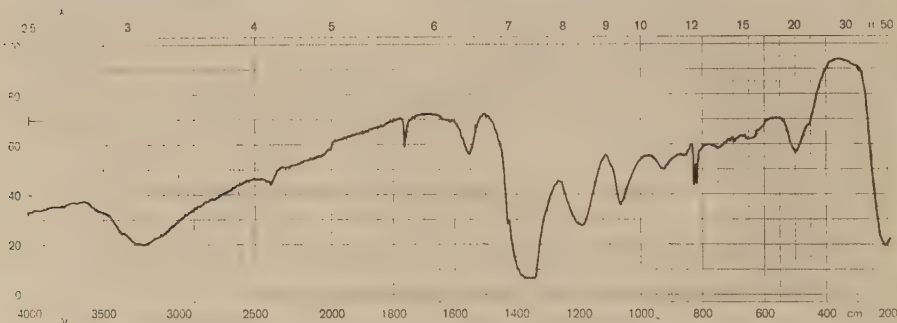
IR-Spektrum des $[\text{PO}(\text{NH}_2)_3 \cdot 3\text{HgCl}_2]_n$

Im IR-Spektrum des Addukts wird der breiten Bande im Bereich von 3300 cm^{-1} die asymmetrische und symmetrische NH -Valenzschwingung zugeordnet. Die entsprechende NH_2 -Deformationsschwingung tritt bei 1576 cm^{-1} auf. Die Bande bei 1410 cm^{-1} wird in der Literatur als Verunreinigung bzw. als asymmetrische Carbonat-Valenzschwingung bezeichnet. Das Carbonat soll dabei durch Einwirkung von Luft- CO_2 auf die Substanz entstanden sein^{24,31}). Die Absorption bei 770 cm^{-1} wird der PN -Valenzschwingung zugeordnet. Die $\text{P}=\text{O}$ -Valenzschwingung tritt bei 1140 cm^{-1} auf. Der Bande bei 640 cm^{-1} wird die asymmetrische PN -Deformationsschwingung zugeschrieben. Die NH_2 -Rocking- und NH_2 -Twisting-Schwingungen erscheinen im Bereich von $940\text{-}1010 \text{ cm}^{-1}$.

3.3.3. Umsetzung von Phosphorsäuretriamid mit Diquecksilber (I)-nitrat

Um zu einem maximal mercurierten und gut definierbaren Produkt zu gelangen, wurde die Umsetzung mit einem Überschuß

an Diquecksilber(I)-nitrat durchgeführt. Diese Umsetzung wurde im Molverhältnis 1:8 sowohl in Wasser als auch im Methanol vorgenommen. Die anfallenden Mercurierungsprodukte erwiesen sich als identisch und wurden als $[\text{PO}(\text{N}^+\text{H})_3(\text{Hg}_2)_{6/2}]_n \cdot 3\text{nNO}_3^-$ identifiziert.



IR-Spektrum des $[\text{PO}(\text{N}^+\text{H})_3(\text{Hg}_2)_{6/2}]_n \cdot 3\text{nNO}_3^-$

Im IR-Spektrum der Verbindung werden die $\text{NH}\cdots\text{O}$ -Valenzschwingungen der breiten Bande bei 3250 cm^{-1} zugeordnet. Die NH -Deformationsschwingung tritt bei 1553 cm^{-1} auf^{32,38,39}. Der asymmetrischen NO_3^- -Valenzschwingung entspricht die Absorption bei 1370 cm^{-1} . Die NO_3^- -Deformationsschwingung tritt bei 827 cm^{-1} auf. Die $\text{P}=\text{O}$ -Valenzschwingung erscheint bei 1190 cm^{-1} . Die Absorptionen bei 1064 und 930 cm^{-1} werden den $\text{NH}\cdots\text{O}$ -Schwingungen zugeordnet. Die schwache Bande bei 750 cm^{-1} entspricht der PN -Valenzschwingung, während die entsprechende Deformationsschwingung wahrscheinlich mit der HgN -Valenzschwingung bei 500 cm^{-1} überlagert auftritt.

3.4. Ergebnis und Diskussion der Umsetzungen von Phosphorsäureamiden mit Quecksilber(II)-nitrat, Quecksilber(II)-chlorid und Diquecksilber(I)-nitrat

Bei den Umsetzungen von Phosphorsäureamiden mit Quecksilber(II)- bzw. Diquecksilber(I)-nitrat entstehen Substitutionsprodukte, bei denen je nach angewandten Molverhältnissen Produkte verschiedenen Substitutionsgrades gebildet werden. Am leichtesten erhältlich sind die maximal mercurierten Produkte, bei denen sowohl die beiden Wasserstoffe der NH_2 - als auch die der OH-Gruppen durch Quecksilberatome ersetzt werden. Es findet außerdem eine Addition eines Protons an das freie Elektronenpaar der Stickstoffatome statt; dieses Proton stammt aus der HNO_3 und wird durch die pH-Wert-Änderung während der Reaktion freigesetzt. Zur Erhaltung der Elektronenneutralität im Gitter muß pro Stickstoffatom ein Nitration vorhanden sein. Dieses wird durch Analyse und IR-Spektrum bestätigt.

Die IR-Spektren der mercurierten Phosphorsäureamide zeigen zwei verschiedene PO-Schwingungen. Einmal eine Schwingung, die der PO-Doppelbindung zugeordnet werden kann und zum anderen eine Schwingung, die der mercurierten PO-Einfachbindung entspricht. Bei analogen Silbersalzen existiert wegen des Mesomerieeffektes nur eine Form von PO-Schwingung²⁶⁾ (die Silber-Sauerstoff-Bindung ist salzartig im Gegensatz zu Quecksilber-Sauerstoff-Bindung, bei der der kovalente Anteil stark überwiegt). Die beiden Schwingungen sind durch die Koordination von Hg am Sauerstoff und die Positivierung des Stickstoffs zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben.

Fast bei allen mercurierten Phosphorsäureamiden erscheint die Quecksilber-Stickstoff-Valenzschwingung bei etwa 500 cm^{-1} . Da Quecksilber mit Stickstoff eine kovalente Bindung bildet, ergibt sich zwangsläufig eine polymere Struktur für mercurierte Phosphorsäureamide, in der jedes

Stickstoff- bzw. jedes Sauerstoffatom über zwei bzw. ein Quecksilber mit weiteren Phosphorsäureamidmolekülen zur Raumnetzstruktur verknüpft ist. Als Beispiel sei in folgender Abbildung die Struktur des ${}^3_n[\text{PO}_3(\text{NH})\text{Hg}_{4/2}]^+ \cdot n\text{NO}_3^-$ angeführt.

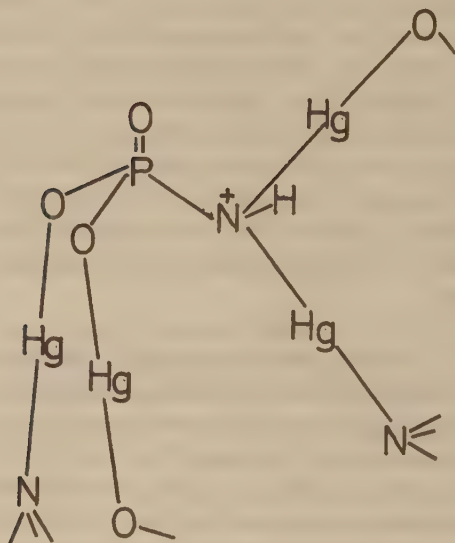


Abb. 1 Strukturvorschlag für ${}^3_n[\text{PO}_3(\text{NH})\text{Hg}_{4/2}]^+ \cdot n\text{NO}_3^-$

Für das mercurierte Phosphorsäuretriamid ist außerdem eine polymere Blattstruktur denkbar (Abb. 2).

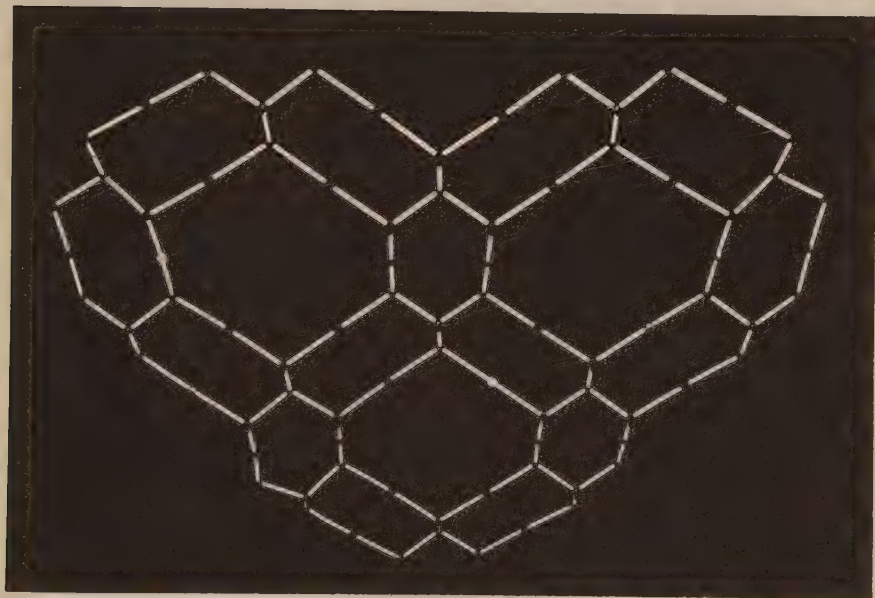
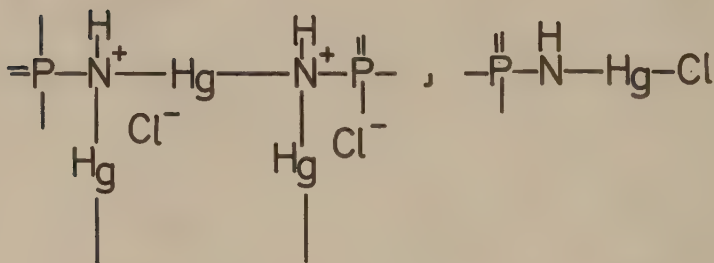


Abb. 2 Blattstruktur der Verbindung ${}^2_n[\text{PO}(\text{NH})_3\text{Hg}_{6/2}]^{3+} \cdot 3\text{nNO}_3^-$

Die Mercurierung von Phosphorsäureamiden mit Quecksilber (II)-chlorid geschieht mit Natriumacetat. Dabei entsteht erst eine gelbe Fällung, die allmählich eine weiße Farbe

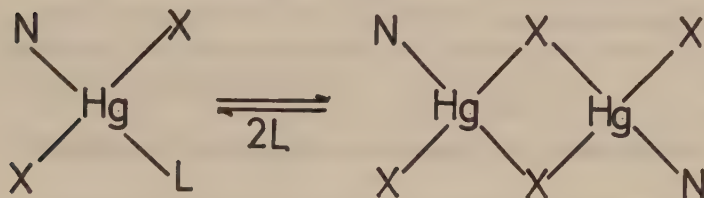
annimmt. Bei der Mercurierung von Mono- und Di-amidophosphorsäuren entstehen Substitutionsverbindungen, bei denen die Wasserstoffatome der NH_2 - und OH -Gruppen durch Quecksilber ersetzt worden sind. Die Entscheidung, ob das Quecksilberatom mit zwei Amidgruppen bzw. einer Amidgruppierung und einem Sauerstoffatom verknüpft ist, wobei das Chlor als Chloridion vorliegen muß, oder ob das Quecksilberatom an eine Amidgruppe als HgCl gebunden ist, konnte wegen fehlender FIR-Spektren nicht getroffen werden.



Bei der Mercurierung von Phosphorsäuretriamid mit Quecksilber(II)-chlorid wurde das Reaktionsprodukt als Addukt identifiziert. Pro NH_2 -Gruppe wird ein Quecksilber(II)-chlorid verbraucht, d. h. es entsteht ein 1:1-Addukt (Quecksilber(II)-chlorid zu NH_2 -Gruppe).

Die Farbänderung von gelb nach weiß dient als Hinweis für die Teilnahme des Lösungsmittels an der Adduktbildung. Zuerst wird offenbar ein monomeres 1:1-Addukt entstehen, dessen vierte Koordinationsstelle durch ein Solvensmolekül L besetzt ist. Dieser gelbe Zwischenkomplex kann unter Ab-

spaltung von L in das dimere 1:1-Addukt überführt werden, die wahrscheinlich analog den Phosphin-, Arsin-, Pyridin-oxid-Quecksilberhalogenid-Addukten gebaut sind und Halogen-Brücken aufweisen:



X = Cl

N = NH_2 -Gruppe des Phosphorsäuretriamids

L = H_2O

Quecksilber ist in den genannten Verbindungsklassen tetraedrisch koordiniert⁴⁰⁻⁴⁵). Dabei entsteht ein polymeres Gebilde, in dem zwischen zwei Amidgruppen verschiedener Moleküle ein dimeres HgCl_2 addiert wird.

Im Gegensatz zu Substitutionsverbindungen erscheinen im IR-Spektrum die NH_2 -Deformationsschwingungen. Die Brücken-Halogen-Schwingungen sind im Spektrum nicht zu sehen, weil sie erst unter 200 cm^{-1} zu erwarten sind⁴⁶).

Bei allen Verbindungen ist eine Frequenzerniedrigung der PO-Valenzschwingung zu erkennen.

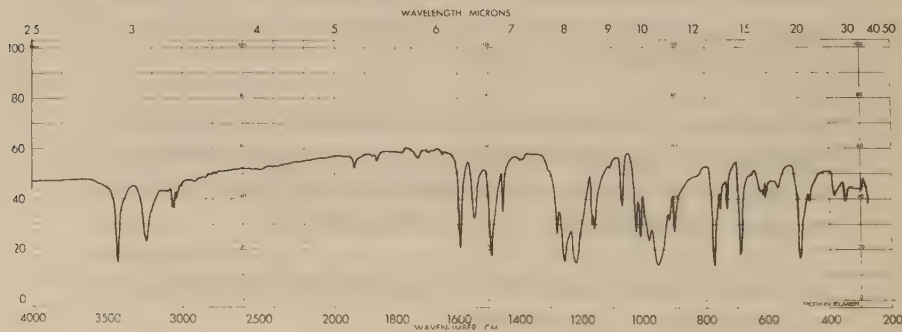
4. Untersuchungen an Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen der veresterten Amidophosphorsäuren

Bei den in dem Kapitel 3 beschriebenen Verbindungen werden die Phosphorsäureamidmoleküle über Quecksilberatome mit weiteren Amidmolekülen verknüpft. Eine Beschränkung der Verknüpfungsmöglichkeiten ist zu erwarten, wenn man saure Wasserstoffatome der Hydroxyl-Gruppe durch organische Reste ersetzt, d. h. Ester der jeweiligen Phosphorsäure mercuriert.

4.1. Mercurierung von Monoamidophosphorsäurediphenylester

4.1.1. Umsetzung von Monoamidophosphorsäurediphenylester mit Quecksilber(II)-nitrat

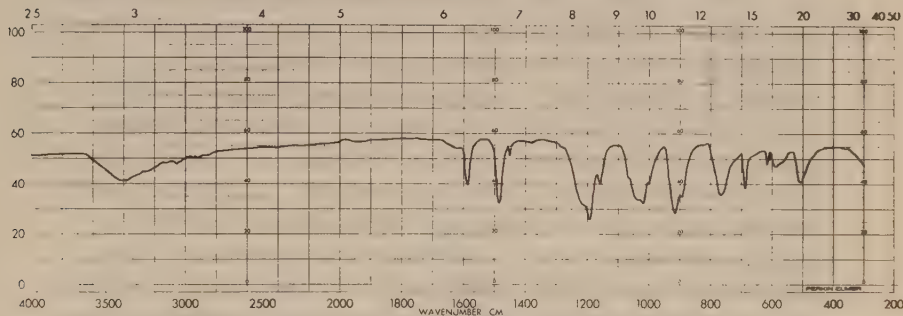
Zur Darstellung von Monoamidophosphorsäurediphenylester wird nach der Vorschrift von STOKES⁴⁷⁾ der Monochlorphosphorsäurediphenylester mit alkoholischem Ammoniak umgesetzt. Die Reinheit der Verbindung wurde analytisch sowie spektrometrisch nachgewiesen.



IR-Spektrum des Monoamidophosphorsäurediphenylesters

Die Umsetzungen wurden in den Molverhältnissen 2:10, 2:6 und 2:2 (jeweils Monoamidophosphorsäurediphenylester zu Quecksilber(II)-nitrat) im Äthanol durchgeführt. Nach langem Rühren fiel aus der Lösung ein weißes Produkt aus. Die

Mikroanalyse sowie die komplexometrische Quecksilber- und gravimetrische Phosphor-Bestimmung ergaben, daß die gebildeten Verbindungen unabhängig vom Verhältnis der Ausgangsstoffe stets gleiche Zusammensetzung $[\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{NHg}_{2/2}]_n$ besitzen.

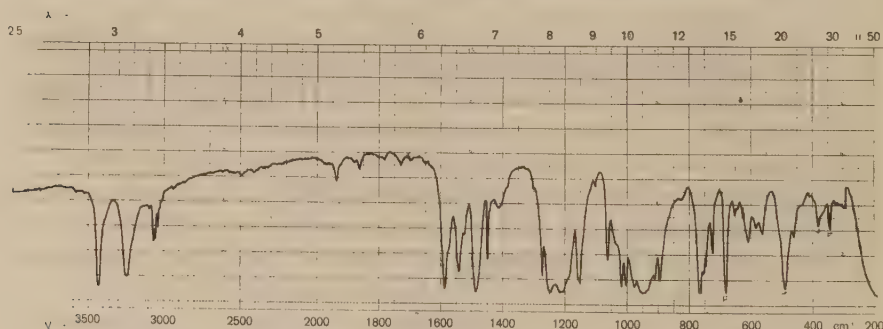


IR-Spektrum des $[\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{NHg}_{2/2}]_n$

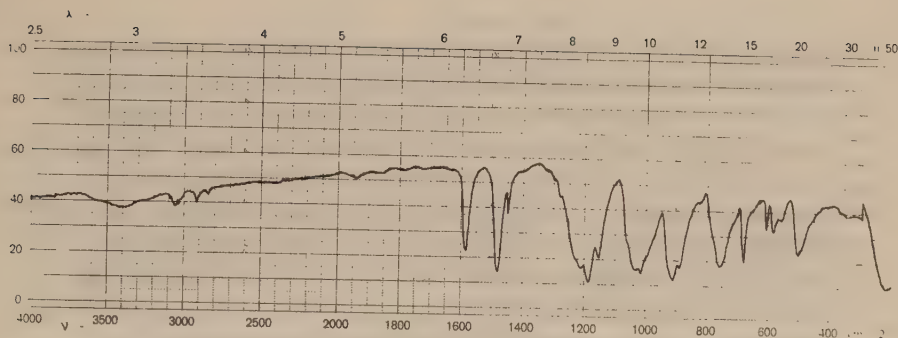
Im IR-Spektrum des $[\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{NHg}_{2/2}]_n$ erscheinen die asymmetrischen und symmetrischen CH-Valenzschwingungen des Phenylrings bei 3060 und 3030 cm^{-1} . Die Absorption bei 1588 und 1488 cm^{-1} sind den Skelettschwingungen des Phenylrings zuzuordnen. Die 'out-of-plane-bending'-Schwingungen der aromatischen CH-Bindungen treten bei den für monosubstituierten Aromaten charakteristischen Werten von 688 und 765 cm^{-1} auf⁴⁸⁾. Die Bande bei 1195 cm^{-1} wird der P=O-Valenzschwingung zugeordnet^{49,50)}. Die Absorption bei 1159 cm^{-1} entspricht der CO-Valenzschwingung der aromatischen Estergruppe, während die entsprechende P-O-Valenzschwingung der $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppe bei 1020 cm^{-1} auftritt⁵⁰⁻⁵³⁾. Die Bande bei 915 cm^{-1} wird der PN-Valenzschwingung zugeordnet. Die Absorption bei 510 cm^{-1} entspricht der HgN-Valenzschwingung. Im Spektrum fehlen die NO_3^- - und NH-Schwingungen.

4.1.2. Umsetzung von Monoamidophosphorsäurediphenylester mit Quecksilber(II)-chlorid

Bei der Umsetzung von Monoamidophosphorsäurediphenylester mit Quecksilber(II)-chlorid fand keine Reaktion statt. Erst bei Zugabe von Natriumacetat kam es zu Mercurierung. Die Umsetzung wurde im stöchiometrischen Verhältnis 1:2:4 (Monoamidophosphorsäurediphenylester zu Quecksilber(II)-chlorid zu Natriumacetat) in absolutem Methanol durchgeführt. Es entstand eine schwache Trübung. Bei Zugabe von Wasser wurde eine weiße Fällung gebildet. Ein Teil dieser Fällung wurde sofort abgesaugt und nach dem Trocknen im Vakuum spektrometrisch sowie analytisch untersucht. Der Rest wurde über Nacht gerührt und erst dann abfiltriert und untersucht. Aus der Analyse und den IR-Spektren wurde auf zwei verschiedene Mercurierungsprodukte geschlossen.



IR-Spektrum des $[PO(OC_6H_5)_2NH_2 \cdot HgCl_2]$



IR-Spektrum des $[\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{NHHgCl}]$

Bei der Verbindung $[\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{NH}_2 \cdot \text{HgCl}_2]$ handelt es sich um ein Addukt. Im IR-Spektrum erscheinen asymmetrische und symmetrische NH-Valenzschwingungen bei 3432 und 3248 cm^{-1} . Die entsprechenden NH-Deformationsschwingungen treten bei 1540 und 1450 cm^{-1} auf. Die Banden bei 1020 und 1062 cm^{-1} werden den NH_2 -rocking- und NH_2 -wagging-Schwingungen zugeordnet. Die asymmetrischen und symmetrischen CH-Valenzschwingungen des Phenylrings erscheinen bei 3060 und 3040 cm^{-1} . Die Absorptionen bei 1588 und 1489 cm^{-1} entsprechen den Skelettschwingungen des Phenylrings. Die 'out-of-plane-bending'-Schwingungen der aromatischen CH-Bindungen treten bei 687 und 770 cm^{-1} auf. Die Absorptionen im Bereich von 1275 - 1150 cm^{-1} werden den P=O- und CO(Ester)-Valenzschwingungen zugeordnet. Die P-O-Valenzschwingungen der $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppe treten im Bereich von 950 bis 1020 cm^{-1} auf. Die Bande bei 494 cm^{-1} entspricht der HgN-Valenzschwingung. Die Absorptionen unterhalb von 600 cm^{-1} entsprechen den asymmetrischen und symmetrischen PO-Deformationsschwingungen. Die PN-Valenzschwingung erscheint bei 895 cm^{-1} .

Das zweite Produkt ist eine Substitutionsverbindung. Das IR-Spektrum zeigt bei 3060 und 3035 cm^{-1} zwei schwache Absorptionen, die den asymmetrischen und symmetrischen CH-Valenz-

schwingungen des Phenylrings zugeordnet werden. Die Skelettschwingungen des Phenylrings erscheinen bei 1584 und 1480 cm^{-1} . Die 'out-of-plane-bending'-Schwingungen der aromatischen CH-Bindungen treten bei 687 und 768 cm^{-1} auf. Die Bande bei 1195 cm^{-1} wird der P=O-Valenzschwingung zugeordnet. Die Absorption bei 1156 cm^{-1} entspricht der CO(Ester)-Valenzschwingung, während die entsprechende PO-Valenzschwingung der $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppe bei 1020 cm^{-1} auftritt. Die Banden bei 915 und 510 cm^{-1} werden den PN- und HgN-Valenzschwingungen zugeordnet. Die zu erwartenden NH-Valenzschwingungen der $\geq \text{N}^+\text{H}$ -Gruppe sind nur als sehr verbreiterte Bande zwischen 3400 und 3500 cm^{-1} zu erkennen. Die Verbreiterung hängt wahrscheinlich mit Wasserstoffbrückenbindungen zusammen.

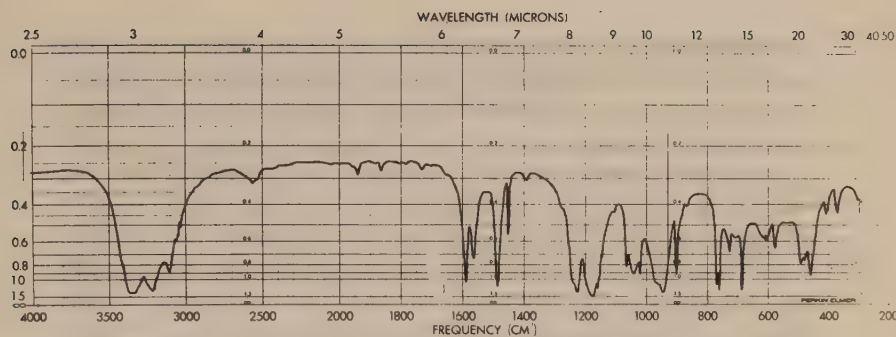
4.1.3. Umsetzung von Monoamidophosphorsäurediphenylester mit Diquecksilber(I)-nitrat

Trotz mehrerer Versuche in verschiedenen Lösungsmitteln fand hier keine Reaktion statt. Eine Schwarzfärbung, die durch Reduktion zu metallischem Quecksilber verursacht werden könnte, wurde nicht beobachtet. Der Grund hierfür ist im induktiven Effekt der Phenoxygruppe zu suchen, die die Elektronendichte an Stickstoff stark erniedrigt.

4.2. Mercurierung von Diamidophosphorsäurephenylester

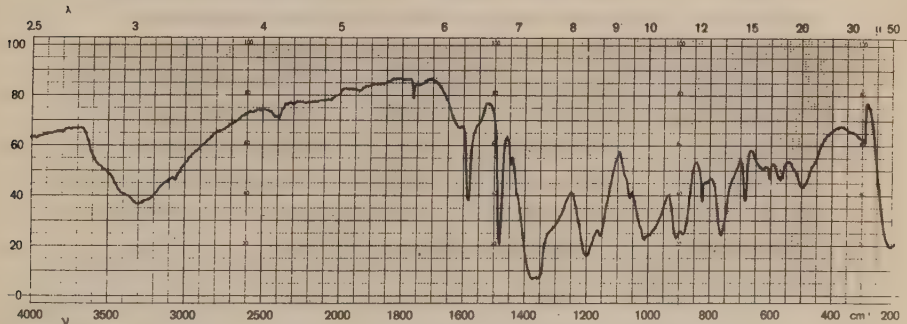
4.2.1. Umsetzung von Diamidophosphorsäurephenylester mit Quecksilber(II)-nitrat

Um Diamidophosphorsäurephenylester darzustellen, wird nach STOKES^{54,55)} Dichlorophosphorsäurephenylester mit wässrigem Ammoniak umgesetzt. Die Verbindung wurde analytisch und spektrometrisch untersucht.



IR-Spektrum des Diamidophosphorsäurephenylesters

Die Umsetzung wurde im Molverhältnis 1:2 (Diamidophosphorsäurephenylester zu Quecksilber(II)-nitrat) in absolutem Methanol durchgeführt. Die Mikroanalyse sowie komplexometrische Quecksilber- und gravimetrische Phosphorbestimmung ergab, daß die gebildete Verbindung die Zusammensetzung $[\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{N}^+\text{H})_2\text{Hg}_{4/2}]_n \cdot 2\text{nNO}_3^-$ besitzt.



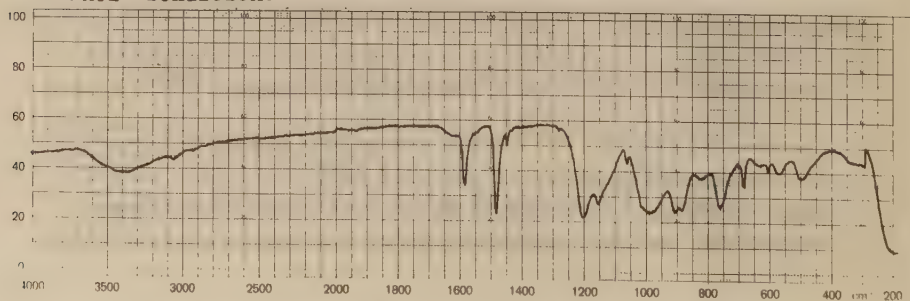
IR-Spektrum des $[\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{N}^+\text{H})_2\text{Hg}_{4/2}]_n \cdot 2\text{nNO}_3^-$

Im IR-Spektrum der Verbindung erscheinen die aromatischen CH-Valenzschwingungen bei 3062 und 3038 cm^{-1} . Die 'out-of-plane-bending'-Schwingungen der aromatischen CH-Bindungen treten bei den für monosubstituierten Aromaten charakteristi-

schen Werten von 690 und 766 cm^{-1} auf. Den Banden bei 1486 und 1586 cm^{-1} entsprechen Skelettschwingungen des Phenylrings. Die Absorption bei 1204 cm^{-1} wird der P-O-Valenzschwingung zugeordnet. Die CO-Valenzschwingung der Estergruppe tritt bei 1160 cm^{-1} , während die entsprechende P-O-Valenzschwingung der $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)$ -Gruppe der Bande bei 1018 zugeordnet wird. Die breite Bande zwischen 3100 bis 3500 cm^{-1} entspricht den NH-Valenzschwingungen. Die NO_2 -Valenz- und Deformationsschwingungen treten bei 1370 und 831 cm^{-1} auf. Die PN-Valenzschwingung erscheint bei 915 cm^{-1} , während die entsprechende HgN-Valenzschwingung bei 503 cm^{-1} auftritt.

4.2.2. Umsetzung von Diamidophosphorsäurephenylester mit Quecksilber(II)-chlorid

Die Mercurierung von Diamidophosphorsäurephenylester mit Quecksilber(II)-chlorid findet nur mit Hilfe von Natriumacetat statt. Fügt man eine Lösung von Quecksilber(II)-chlorid in absolutem Methanol zu einer methanolischen Lösung von Diamidophosphorsäurephenylester, so bleibt für einige Zeit eine klare Lösung erhalten. Erst beim Versetzen dieser Lösung mit Natriumacetat bildet sich ein weißer Niederschlag. Die Umsetzung wurde im Molverhältnis 1:2:4 (Diamidophosphorsäurephenylester zu Quecksilber(II)-chlorid zu Natriumacetat) im Methanol durchgeführt. Die Analyse läßt auf folgende Zusammensetzung $[\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{N}^+\text{H})_2\text{Hg}_{4/2}]_n \cdot 2\text{nCl}^-$ schließen.



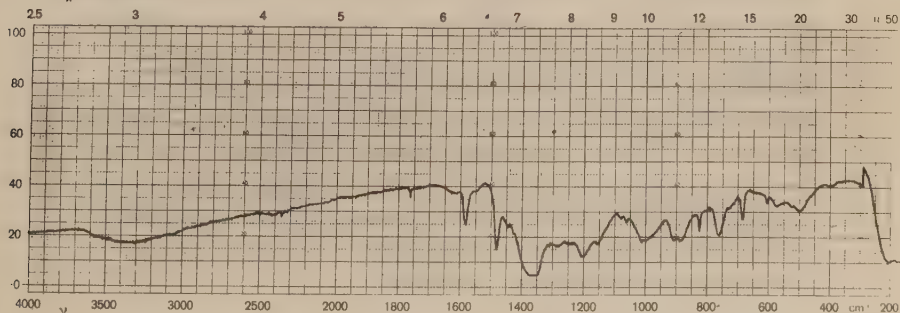
I-R-Spektrum des $[\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{N}^+\text{H})_2\text{Hg}_{4/2}]_n \cdot 2\text{nCl}^-$

Die im IR-Spektrum des mit Quecksilber(II)-chlorid mercurierten Diamidophosphorsäurephenylester auftretenden Absorptionen werden wie folgt zugeordnet:

Die Bande bei 3062 cm^{-1} entspricht den aromatischen CH-Valenzschwingungen. Die Absorptionen bei 1584 und 1484 cm^{-1} gehören zu den Gerüstschwingungen des Phenylrings, während die 'out-of-plane-bending'-Schwingungen der aromatischen CH-Bindungen bei 688 und 760 cm^{-1} auftreten. Die Bande bei 1202 cm^{-1} wird der P=O-Valenzschwingung zugeordnet. Die CO-Valenzschwingung der Estergruppe tritt bei 1160 cm^{-1} auf. Die Absorption bei 993 cm^{-1} wird der P-O-Valenzschwingung der $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)$ -Gruppe zugeordnet. Die breite Bande zwischen 3100 bis 3500 cm^{-1} entspricht der asymmetrischen und symmetrischen NH-Valenzschwingungen. Die PN-Valenzschwingung erscheint bei 911 cm^{-1} , während die entsprechende HgN-Valenzschwingung bei 490 cm^{-1} auftritt.

4.2.3. Umsetzung von Diamidophosphorsäurephenylester mit Diquecksilber(I)-nitrat

Die Umsetzung von Diquecksilber(I)-nitrat mit Diamidophosphorsäurephenylester wurde im Molverhältnis 2:1 im absolutem Methanol durchgeführt. Aus der Analyse wurde auf die Zusammensetzung $[\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{N}^+\text{H})_2(\text{Hg}_2)_{4/2}]_n \cdot 2n\text{NO}_3^-$ geschlossen.



IR-Spektrum des $[\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{N}^+\text{H})_2(\text{Hg}_2)_{4/2}]_n \cdot 2n\text{NO}_3^-$

Im IR-Spektrum der Verbindung entspricht die schwache Bande bei 3062 cm^{-1} den aromatischen CH-Valenzschwingungen. Die Absorptionen bei 686 und 763 cm^{-1} werden den 'out-of-plane-bending'-Schwingungen der aromatischen CH-Bindungen zugeordnet. Die Banden bei 1582 und 1482 cm^{-1} entsprechen den Gerüstschwingungen des Aromaten. Die P-O-Valenzschwingung erscheint bei 1205 cm^{-1} . Die Banden bei 1160 und 1015 cm^{-1} entsprechen den CO- und P-O-Valenzschwingungen der $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)$ -Gruppe. Die NO_3 -Valenz- und Deformationsschwingungen treten bei 1370 und 826 cm^{-1} auf. Die asymmetrischen und symmetrischen NH-Valenzschwingungen werden der breiten Bande im Bereich von 3300 cm^{-1} zugeordnet. Die PN-Valenzschwingung erscheint bei 910 cm^{-1} , während die HgN-Valenzschwingung bei 500 cm^{-1} auftritt.

4.3. Ergebnis und Diskussion der Umsetzungen von veresterten Amidophosphorsäuren mit Quecksilber(II)-nitrat, Quecksilber(II)-chlorid und Diquecksilber(I)-nitrat

Bei der Mercurierung von Diamidophosphorsäuremonophenylester mit Quecksilber(II)- bzw. Diquecksilber(I)-nitrat entstehen protonierte Substitutionsverbindungen. Die beiden Wasserstoffatome der NH_2 -Gruppe sind durch Quecksilberatome ersetzt. Aus der Tatsache, daß die Quecksilber-Stickstoff-Bindung eine kovalente Bindung ist, folgt, daß jede NH_2 -Gruppe über zwei Quecksilber mit zwei weiteren NH_2 -Gruppen verknüpft ist. Es entsteht dabei eine polymere Raumnetzstruktur. Jeder Amidstickstoff wird durch bei der Substitutionsreaktion entstehendes H^+ protoniert. Deshalb muß aus Elektroneutralitätsgründen ein Nitration pro NH_2 -Gruppe im Gitter existieren. Diese Tatsache wurde sowohl spektrometrisch als auch analytisch bestätigt. Der Nitrationstickstoff wurde aus der Differenz des Gesamtstickstoffes und des Amidstickstoffes berechnet.

Eine Ausnahme unter den bisher untersuchten Verbindungen in den Kapiteln 3 und 4 bildet der Monoamidophosphorsäurediphenylester. Einerseits reagiert er nicht mit Diquecksilber(I)-nitrat (wahrscheinlich ist die Elektronendichte an Stickstoff der Amidgruppe wegen des induktiven Effektes der beiden Phenoxygruppen so stark erniedrigt, daß es wegen des geschwächten basischen Charakters nicht zu einer Reaktion mit Hg_2^{2+} kommt), andererseits fand bei Mercuration mit Quecksilber(II)-nitrat aus den angeführten Gründen auch keine Protonierung statt. Diese Tatsachen wurden durch Analyse und Spektrum bestätigt. Der Vergleich der Infrarot-Spektren des freien Monoamidophosphorsäurediphenylesters und des Reaktionsprodukts mit Quecksilber(II)-nitrat zeigt, daß die gebildete Verbindung keine Nitrationen enthält. Die Lage der P=O-Valenzschwingung bleibt annähernd gleich. Das Verschwinden jeglicher NH-Banden deutet auf völlige Substitution der Amidwasserstoffe hin.

Im Einklang mit der Analyse kommt der Verbindung demnach eine Kettenstruktur entsprechend $\text{n} \left[\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{NHg}_{2/2} \right]$ zu.

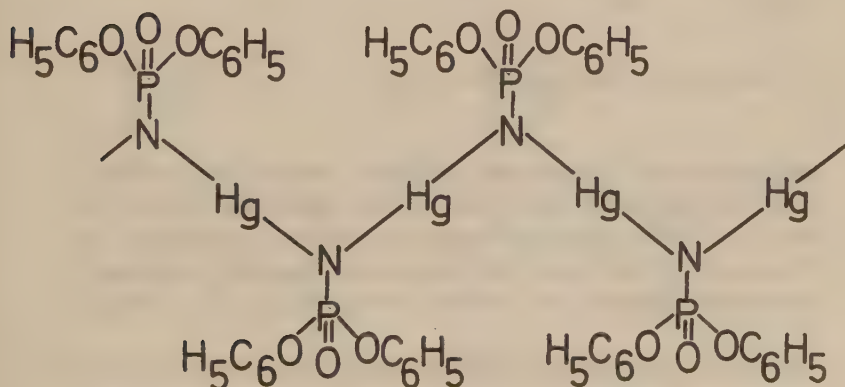
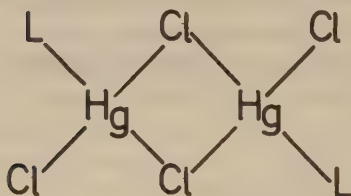


Abb. 3 Kettenstruktur der Verbindung $\text{n} \left[\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{NHg}_{2/2} \right]$

Bei der Mercurierung von Diamidophosphorsäurephenylester mit Quecksilber(II)-chlorid entsteht eine Substitutionsverbindung. Ein Wasserstoff jeder Amidgruppe wird durch HgCl ersetzt. Die Entscheidung, ob die Gruppierung $[-\text{Hg}-\text{N}^+\text{HR}-\text{Hg}-]_n \cdot \text{Cl}^-$ oder $\text{R}-\text{NH}-\text{HgCl}$ vorliegt konnte nicht getroffen werden. (R steht für $-\text{OP}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{NH}_2)$). Das Fehlen von NH_2 -Deformationen und Verbleiben von NH -Valenzschwingungen im IR-Spektrum bestätigt, daß eine Substitution stattgefunden hat.

Der Monoamidophosphorsäurediphenylester verhält sich auch hier anders als die vorherigen Verbindungen. Das mercurierte Produkt, das sofort nach der Bildung untersucht wurde, erweist sich als 1:1-Addukt, welches wahrscheinlich analog den Phosphin- und Arsin-Quecksilberhalogenid-Addukten dimer gebaut ist und Halogen-Brücken aufweisen:

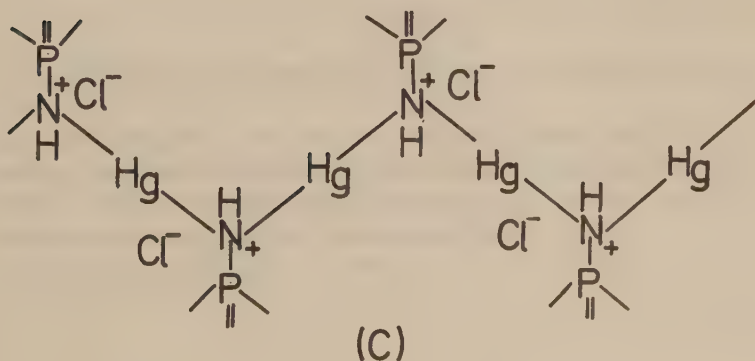
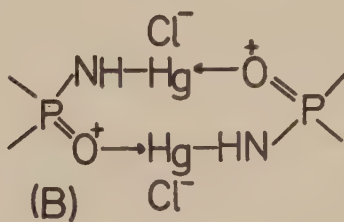
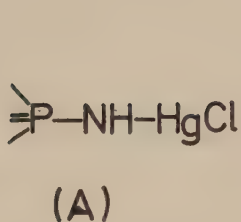


$\text{L} = \text{NH}_2$ -Gruppe des $\text{H}_2\text{N}-\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$

Das Quecksilber ist in den genannten Verbindungsklassen tetraedrisch koordiniert (siehe auch Diskussion des Kapitels 3). Diese Bande sind durch IR-Spektrum bestätigt. Im IR-Spektrum sind sowohl NH -Valenz- als auch NH_2 -Deformations-Schwingungen mit starker Intensität gut zu erkennen.

Die Untersuchungen am gleichen Mercurierungsprodukt, welches allerdings über Nacht gerührt wurde, erwies sich dagegen

als eine Substitutionsverbindung. Im IR-Spektrum sind im Gegensatz zur ersten Verbindung keine NH_2 -Deformationsschwingungen zu sehen. Aus Analyse und Spektrum wurde auf Ersatz eines Wasserstoffatoms durch HgCl geschlossen. Diese mercurierte Verbindung kann erstens als Inselstruktur A, zweitens als einfache Ringstruktur B und drittens als eine polymere Kettenstruktur C erklärt werden. Da bei dem Vergleich der Spektren zwischen Ausgangs- und mercurierten Verbindungen eine Frequenzerniedrigung der $\text{P}=\text{O}$ -Valenzschwingung zu beobachten ist, wird die Verbindung B (Ringstruktur) am wahrscheinlichsten erscheinen⁵⁶⁾.



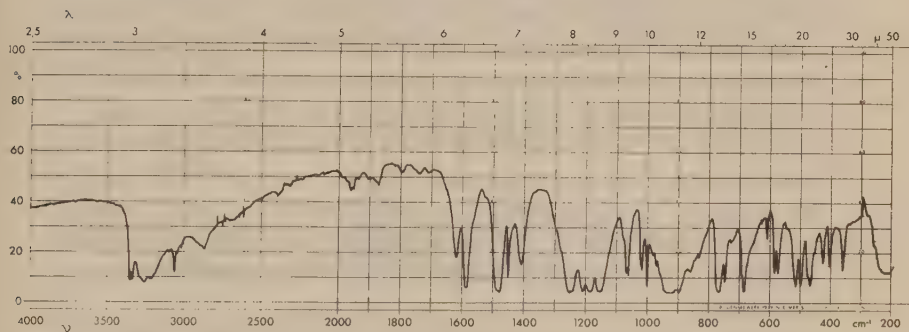
Alle Verbindungen zeigen im IR-Spektrum bei etwa 500 cm^{-1} eine Bande, die der HgN-Valenzschwingung zugeordnet wird.

5. Untersuchungen an Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen der veresterten Hydrazidophosphorsäuren

5.1. Mercurierung von Monohydrazidophosphorsäurediphenylester

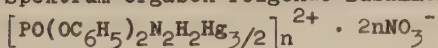
5.1.1. Umsetzung von Monohydrazidophosphorsäurediphenylester mit Quecksilber(II)-nitrat

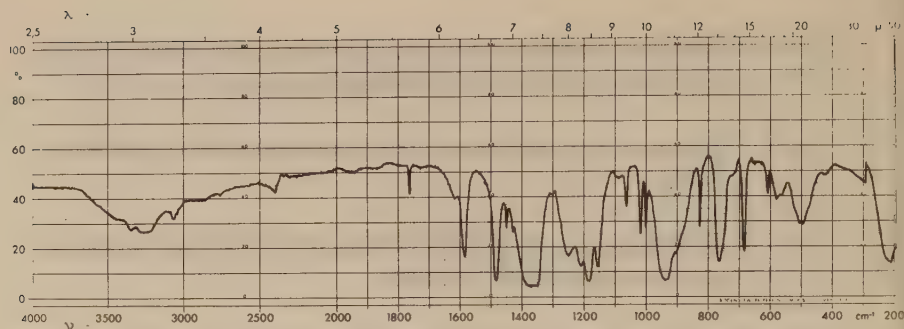
Monohydrazidophosphorsäurediphenylester wurde durch Umsetzung von Hydrazinhydrat mit Monochlorophosphorsäurediphenylester im Molverhältnis 1:2 hergestellt^{57,58}). Die Verbindung wurde analytisch sowie spektrometrisch untersucht.



IR-Spektrum des Monohydrazidophosphorsäurediphenylesters

Die Umsetzung wurde im stöchiometrischen Verhältnis 1:2 (Monohydrazidophosphorsäurediphenylester zu Quecksilber(II)-nitrat) in absolutem Methanol durchgeführt. Analyse und Spektrum ergaben folgende Zusammensetzung:





IR-Spektrum des $[\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{H}_2\text{Hg}_{3/2}]_n^{2+} \cdot 2n\text{NO}_3^-$

Im IR-Spektrum der Verbindung erscheinen die aromatischen CH-Valenzschwingungen bei 3060 und 3040 cm^{-1} . Die 'out-of-plane-bending'-Schwingungen der aromatischen CH-Bindungen treten bei den für monosubstituierten Aromaten charakteristischen Werten von 683 und 764 cm^{-1} auf. Die Banden bei 1484 und 1584 cm^{-1} entsprechen den Skelettschwingungen des Phenylringes. Die asymmetrische NO_3 -Valenzschwingung tritt bei 1370 cm^{-1} auf, während die entsprechenden 'out-of-plane'- und 'in-plane'-Deformationsschwingungen bei 828 und 725 cm^{-1} erscheinen. Den asymmetrischen und symmetrischen NH-Valenzschwingungen entsprechen die Absorptionen bei 3215 und 3333 cm^{-1} . Die P=O-Valenzschwingung wird der Bande bei 1250 cm^{-1} zugeordnet. Die Absorption um 1200 cm^{-1} entspricht der CO-Valenzschwingung der Estergruppe, während die P-O-Valenzschwingung der $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppe bei 940 cm^{-1} auftritt. Die Banden im Bereich von 1000 cm^{-1} werden den $\text{NH}\cdots\text{O}$ -Deformationsschwingungen zugeordnet. Der PN-Valenzschwingung entspricht der Schulter bei 900 cm^{-1} . Die HgN-Valenzschwingung tritt bei 500 cm^{-1} überlagert mit PO-Deformationsschwingung auf.

5.1.2. Umsetzung von Monohydrazidophosphorsäurediphenylester mit Quecksilber(II)-chlorid

Die Umsetzungen sind sowohl mit als auch ohne Natriumacetat in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt worden. Es trat keinerlei Reaktion ein. Der anfallende weiße Niederschlag erwies sich als Ausgangsverbindung.

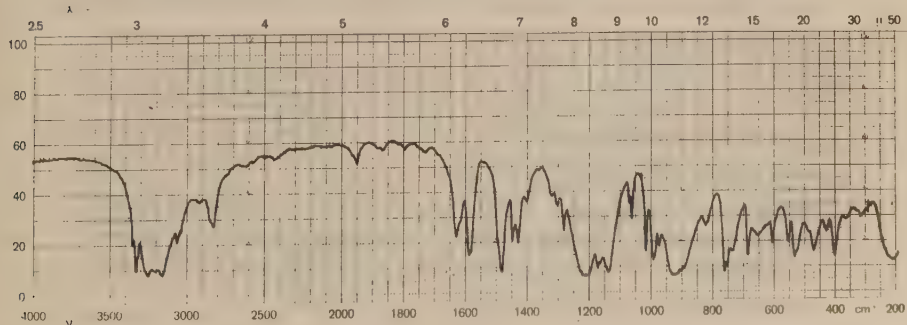
5.1.3. Umsetzung von Monohydrazidophosphorsäurediphenylester mit Diquecksilber(I)-nitrat

Die Umsetzung wurde in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Dabei fiel sofort ein weißes Mercurierungsprodukt aus, das nach einigen Minuten durch elementares Quecksilber grau wurde. Aus diesem Grunde war eine Identifizierung nicht möglich.

5.2. Mercurierung von Dihydrazidophosphorsäuremonophenylester

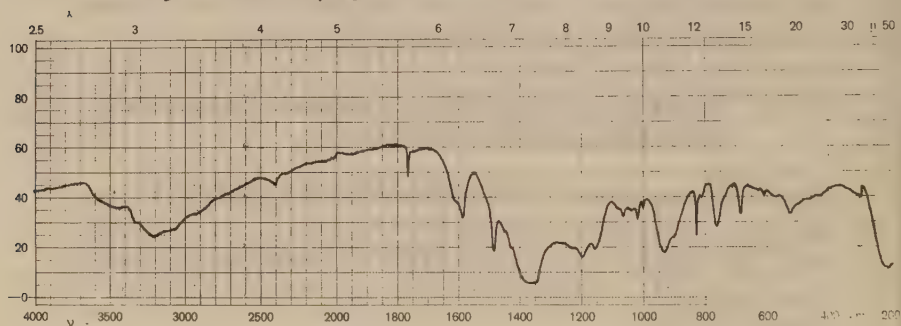
5.2.1. Umsetzung von Dihydrazidophosphorsäuremonophenylester mit Quecksilber(II)-nitrat

Dihydrazidophosphorsäuremonophenylester wurde nach der Vorschrift von KLEMENT aus Hydrazinhydrat und Dichlorophosphorsäurephenylester hergestellt⁵⁹⁾.



IR-Spektrum des Dihydrazidophosphorsäuremonophenylesters

Die Umsetzung wurde im stöchiometrischen Verhältnis von 1:6 (Dihydrazidophosphorsäuremonophenylester zu Quecksilber (II)-nitrat) in Methanol durchgeführt. Analyse und IR-Spektrum ließen auf die Zusammensetzung $[PO(OC_6H_5)(N_2H_2)_2Hg_{4/2}]_n^{2+} \cdot 2nNO_3^-$ schließen.



IR-Spektrum des $[PO(OC_6H_5)(N_2H_2)_2Hg_{4/2}]_n^{2+} \cdot 2nNO_3^-$

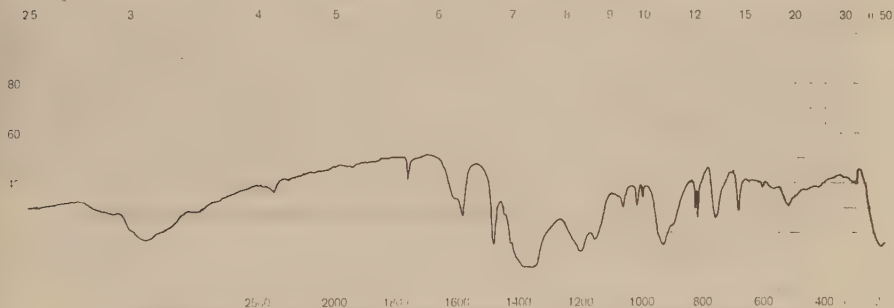
Im IR-Spektrum der Verbindung wird die schwache Absorption bei 3065 cm^{-1} den aromatischen CH-Valenzschwingungen zugeordnet. Die 'out-of-plane-bending'-Schwingungen der aromatischen CH-Bindungen erscheinen bei 685 und 764 cm^{-1} . Die Absorption bei 1484 und 1587 cm^{-1} entsprechen den Skelettschwingungen des Phenylrings. Die schwachen Banden bei 3200 und 3300 cm^{-1} werden den symmetrischen und asymmetrischen NH-Valenzschwingungen zugeordnet. Die $NH\cdots O$ -Deformationsschwingungen entsprechen den Absorptionen zwischen 1000 und 1065 cm^{-1} . Der P=O-Valenzschwingung wird der Bande bei 1200 cm^{-1} zugeordnet. Die C=O-Valenzschwingung der Estergruppe erscheint bei 1157 cm^{-1} , während die P-O-Valenzschwingung der $P(OC_6H_5)$ -Gruppe bei 940 cm^{-1} auftritt. Der Schulter bei 900 cm^{-1} wird die PN-Valenzschwingung zugeordnet. Den NO_3 -Valenz- und NO_3 -Deformationsschwingungen entsprechen die Absorptionen bei 1370 und 828 cm^{-1} . Die HgN-Valenzschwingung erscheint bei 523 cm^{-1} .

5.2.2. Umsetzung von Dihydrazidophosphorsäuremonophenylester mit Quecksilber(II)-chlorid

Die Umsetzungen sind in verschiedenen Molverhältnissen und Lösungsmitteln mit und ohne Natriumacetat durchgeführt worden. Dabei fand keine Reaktion statt.

5.2.3. Umsetzung von Dihydrazidophosphorsäuremonophenylester mit Diquecksilber(I)-nitrat

Die Umsetzung wurde im Molverhältnis 1:6 (Dihydrazidophosphorsäuremonophenylester zu Diquecksilber(I)-nitrat) in absolutem Methanol durchgeführt. Dabei fiel ein weißes Produkt aus, das nach kurzer Zeit grau wurde.



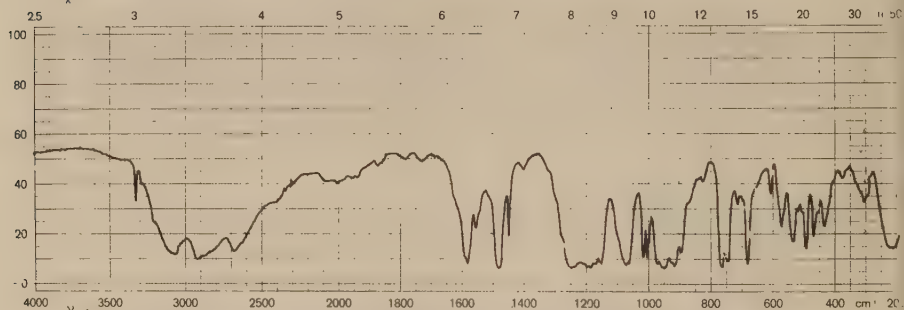
IR-Spektrum des mit Hg_2^{2+} mercurierten Dihydrazidophosphorsäuremonophenylesters

Die Verbindung konnte nicht eindeutig identifiziert werden. Aus dem Spektrum ist ersichtlich, daß es sich dabei um eine Substitutionsverbindung handeln könnte. Die NH_2 -Deformationsschwingungen sind nicht mehr nachweisbar. Das Spektrum zeigt die gleichen Banden wie das mit Quecksilber(II)-nitrat mercurierte Produkt. Dementsprechend werden die Absorptionen genau wie in Kapitel 5.2.1. zugeordnet. Aus dem Spektrum kann vermutet werden, daß es sich dabei um die Zusammensetzung $[\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{N}_2\text{H}_2)(\text{Hg}_2)_{4/2}]_n^{2+} \cdot 2n\text{NO}_3^-$ handelt.

5.3. Mercurierung von N.N'-Bis(diphenoxyphosphorsäure)-hydrazin

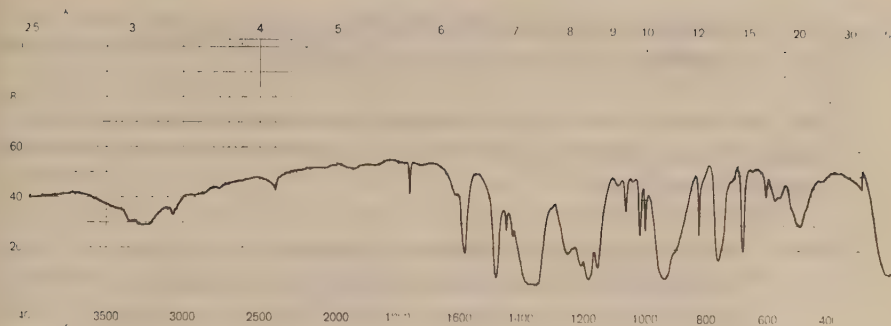
5.3.1. Umsetzung von N.N'-Bis(diphenoxyphosphorsäure)-hydrazin mit Quecksilber(II)-nitrat

N.N'-Bis(diphenoxyphosphorsäure)-hydrazin wurde durch Umsetzung von Monohydrazidophosphorsäurediphenylester mit Chlorophosphorsäurediphenylester in Chloroform hergestellt^{57,58}).



IR-Spektrum des N.N'-Bis(diphenoxyphosphorsäure)-hydrazins

Die Umsetzung wurde im Molverhältnis 1:1 in absolutem Methanol durchgeführt. Analyse und IR-Spektrum beweisen folgende Zusammensetzung $\left[\left\{ \text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2 \right\}_2 \text{N}_2\text{H}_2\text{Hg}_{2/2} \right]_n^{2+} \cdot 2\text{nNO}_3^-$.



IR-Spektrum des $\left[\left\{ \text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2 \right\}_2 \text{H}_2\text{H}_2\text{Hg}_{2/2} \right]_n^{2+} \cdot 2n\text{NO}_3^-$

Im IR-Spektrum der Verbindung treten die aromatischen CH-Valenzschwingungen als schwache Absorption bei 3060 und 3040 cm^{-1} auf. Die 'out-of-plane-bending'-Schwingungen der aromatischen CH-Bindungen erscheinen bei 681 und 764 cm^{-1} . Die Banden bei 1483 und 1583 cm^{-1} werden den Skelettschwingungen des Phenylrings zugeordnet. Die NO_3^- -Valenz- und NO_3^- -Deformations-Schwingungen erscheinen bei 1370 und 826 cm^{-1} . Der asymmetrischen und symmetrischen NH-Valenzschwingung entspricht die breite Bande bei 3250 cm^{-1} . Die P=O-Valenzschwingung wird der Absorption bei 1250 cm^{-1} zugeordnet, während die P-O-Valenzschwingung der $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppe bei 940 cm^{-1} erscheint. Der CO-Valenzschwingung der Phenoxygruppe entspricht die Bande bei 1200 cm^{-1} . Die Banden zwischen 1000 und 1060 cm^{-1} werden den NH...O-Deformationschwingungen zugeordnet. Der PN-Valenzschwingung entspricht der Schulter bei 900 cm^{-1} . Die Bande bei 500 cm^{-1} wird der HgN-Valenzschwingung, wahrscheinlich mit PO-Deformationschwingung überlagert, zugeordnet.

5.3.2. Umsetzung von N.N'-Bis(diphenoxyphosphorsäure)-hydrazin mit Quecksilber(II)-chlorid

Es fand wie bei den veresterten Hydrazidophosphorsäuren keine Reaktion statt.

5.3.3. Umsetzung von N.N'-Bis(diphenoxvphosphorsäure)-hydrazin mit Diquecksilber(I)-nitrat

Das gebildete weiße Mercurierungsprodukt wurde sekunden-schnell durch Entstehung von metallischem Quecksilber schwarz gefärbt.

5.4. Ergebnis und Diskussion der Umsetzungen von ver-esterten Hydrazidophosphorsäuren mit Quecksilber(II)-nitrat, Quecksilber(II)-chlorid und Diqueck-silber(I)-nitrat

Bei der Mercurierung von Monohydrazidophosphorsäurediphenyl-ester mit Quecksilber(II)-nitrat entsteht wiederum wie bei den Amidn eine Substitutionsverbindung, in der alle Wasserstoffatome der Hydrazidgruppe durch Quecksilberatome ersetzt sind. Jedes Quecksilber verknüpft zwei Stickstoffatome von verschiedenen Hydraziden. Weiterhin ist jeder Stickstoff durch ein aus der Substitutionsreaktion stammendes H^+ protoniert. Daraus ergibt sich, aus Elektroneutralitätsgründen, daß für jede Hydrazidgruppe zwei Nitrationen existieren müssen.

Die Mercurierung von Dihydrazidophosphorsäurephenylester führt auch zu Substitutionsverbindungen, in der wahrscheinlich aus sterischen Gründen nur die Wasserstoffatome des endständigen Stickstoffs durch Quecksilber ersetzt werden. Jedes endständige Stickstoffatom ist über zwei Quecksilberatome mit zwei weiteren endständigen Stickstoffatomen verschiedener Moleküle verknüpft, wobei diese Stickstoffatome protoniert sind. Das direkt am Phosphor gebundene Stickstoffatom liegt weiterhin als dreibindige NH-Gruppe vor. Daraus folgt, daß pro endständiges Stickstoffatom ein Nitration vorhanden ist. Diese Tatsachen wurden durch IR-Spektrum und Analyse bestätigt.

Das Mercurierungsprodukt von N.N'-Bis(diphenoxyphosphorsäure)-hydrazin wird auch hier wegen des Reaktionsmechanismus als Substitutionsverbindung bezeichnet, obwohl das Ergebnis der Reaktion eine Bezeichnung als Additionsverbindung nahelegen könnte. Die Substitutionsreaktion wird so formuliert, daß jeder Wasserstoff am Stickstoff durch Quecksilber ersetzt wird und die Hydrazinstickstoffe durch entstehende NHO_3 aus der Substitutionsreaktion protoniert werden. Die positive Ladung der Stickstoffatome wird durch Nitration in der Polymerstruktur kompensiert. Jeder Stickstoff ist über Quecksilber mit einem weiteren Stickstoff einer Hydrazinverbindung verknüpft. Dabei entsteht eine polymere Kettenstruktur.

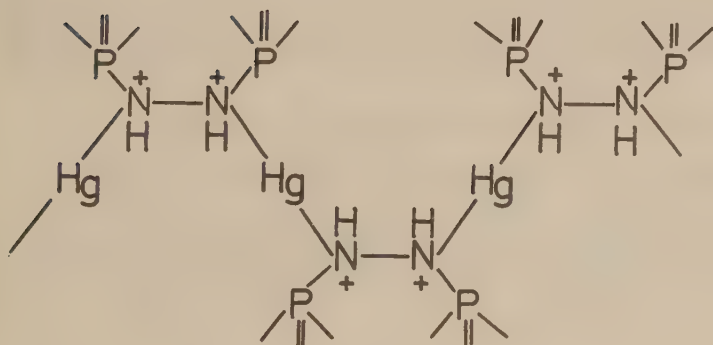
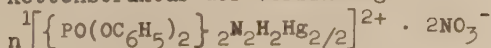


Abb. 4 Kettenstruktur der Verbindung



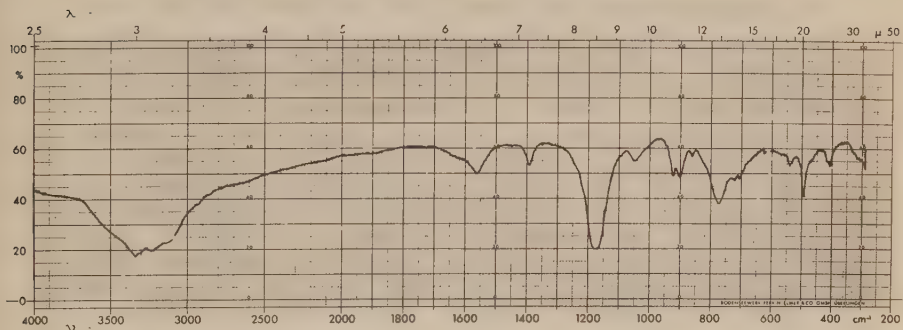
Eine zweite Möglichkeit, nämlich eine Ringanordnung, wäre ebenfalls wahrscheinlich. Die Entscheidung, ob Ring oder polymere Kettenstruktur vorliegt, kann mit spektrometrischen Methoden nicht getroffen werden.

6. Untersuchungen an Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen
des trimeren Phosphornitrildiamids

6.1. Mercurierung von trimerem Phosphornitrildiamid

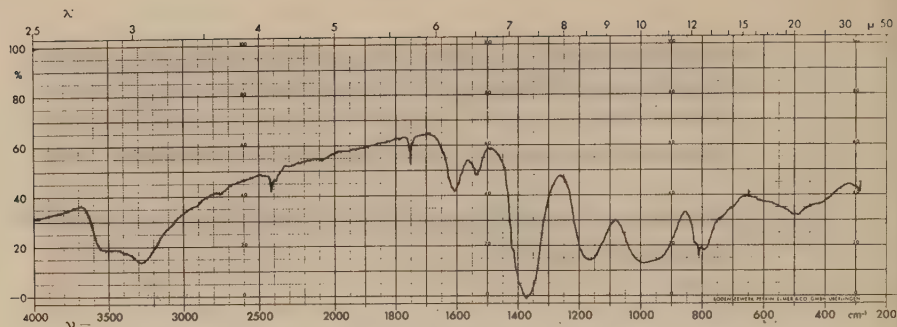
6.1.1. Umsetzung von trimerem Phosphornitrildiamid mit Queck-
silber(II)-nitrat

Das trimere Phosphornitrildiamid wurde durch Ammonolyse von trimerem Phosphornitrildichlorid bei tiefen Temperaturen hergestellt⁶⁰⁾. Die Reinigung der Verbindung wird durch Extraktion mit flüssigem Ammoniak vorgenommen.



IR-Spektrum des trimeren Phosphornitrildiamids

Die Umsetzung wurde im Molverhältnis 1:6 (trimeres Phosphornitrildiamid zu Quecksilber(II)-nitrat) in Wasser durchgeführt. Die Analyse und das Spektrum der Verbindung sprechen für folgende Zusammensetzung $[\{ \text{PN}(\text{NH})_2 \}_3 \text{Hg}_{12/2}]_n^{6+} \cdot 6n\text{NO}_3^-$.

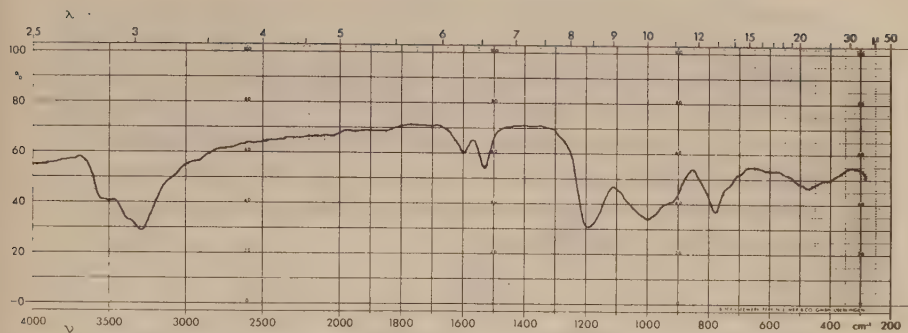


IR-Spektrum des $\left[\left\{ \text{PN}(\text{NH}_2)_2 \right\}_3 \text{Hg}_{12/2} \right]_n^{6+} \cdot 6n\text{NO}_3^-$

Im IR-Spektrum der Verbindung wird die Bande bei 3280 cm^{-1} den asymmetrischen und symmetrischen NH-Valenzschwingungen zugeordnet. Der NH-Deformationsschwingung entspricht die Absorption bei 1548 cm^{-1} . Die asymmetrische NO_3^- -Valenzschwingung erscheint bei 1385 cm^{-1} , während die NO_3^- -Deformationsschwingung bei 823 cm^{-1} auftritt. Die Bande bei 1176 cm^{-1} wird der PN-Valenzschwingung des PN-Rings zugeordnet⁶¹⁻⁶³). Die Absorption im Bereich von 800 cm^{-1} entspricht der asymmetrischen PN_2 -Valenzschwingung der $\text{P}(\text{NH}_2)_2$ -Gruppe⁶¹). Die HgN-Valenzschwingung erscheint bei 495 cm^{-1} .

6.1.2. Umsetzung von trimerem Phosphornitrildiamid mit Quecksilber(II)-chlorid bzw. -bromid

Die Umsetzungen wurden im Molverhältnis 1:3 (trimeres Phosphornitrildiamid zu Quecksilber(II)-chlorid bzw. -bromid) in Wasser durchgeführt. Aus den Analysen und IR-Spektren wurde auf folgende Addukte $\left[\left\{ \text{PN}(\text{NH}_2)_2 \right\}_3 \cdot 3\text{HgCl}_2 \right]_n$ und $\left[\left\{ \text{PN}(\text{NH}_2)_2 \right\}_3 \cdot 3\text{HgBr}_2 \right]_n$ geschlossen.



IR-Spektrum des $[\{ \text{PN}(\text{NH}_2)_2 \}_3 \cdot 3\text{HgCl}_2]_n$

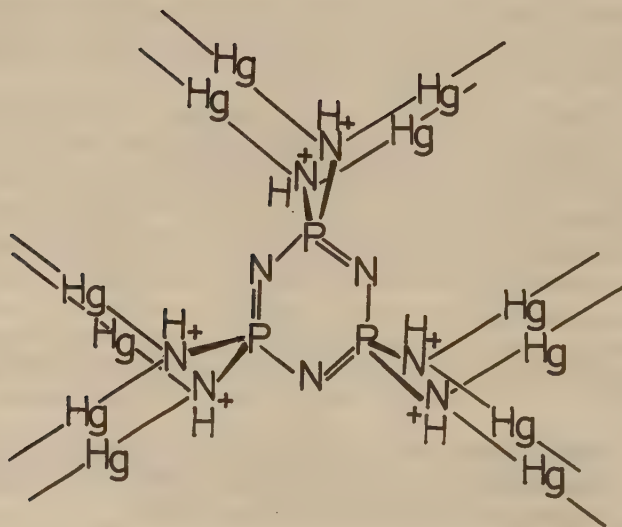
Das IR-Spektrum des HgBr_2 -Adduktes unterscheidet sich im Bereich von $4000\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ nicht von dem des HgCl_2 -Adduktes.

Im IR-Spektrum der Verbindung erscheinen die asymmetrischen und symmetrischen NH -Valenzschwingungen bei 3400 und 3300 cm^{-1} . Der Bande bei 1530 cm^{-1} entspricht die NH_2 -Deformationsschwingung. Die Bande bei 1200 cm^{-1} wird der PN -Valenzschwingung des PN -Rings zugeordnet. Die asymmetrische PN_2 -Valenzschwingung der $\text{P}(\text{NH}_2)_2$ -Gruppe tritt bei 792 cm^{-1} auf. Die HgN -Valenzschwingung erscheint bei 480 cm^{-1} . Die Absorption bei 1000 cm^{-1} und der Schulter bei 940 cm^{-1} werden den NH_2 -rocking- und NH_2 -wagging-Schwingungen zugeordnet.

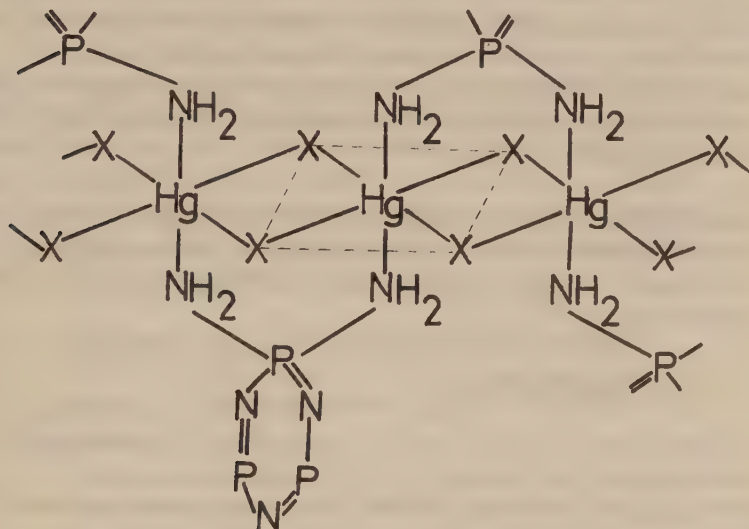
6.2. Ergebnis und Diskussion der Umsetzungen von trimerem Phosphornitrildiamid mit Quecksilber(II)-nitrat und Quecksilber(II)-chlorid bzw. -bromid

Das Mercurierungsprodukt des trimeren Phosphornitrildiamids ist entweder eine Substitutionsverbindung oder ein Addukt, je nachdem ob man mit Quecksilber(II)-nitrat oder Quecksilber(II)-halogenid mercuriert. Bei der Mercurierung mit Quecksilber(II)-nitrat entsteht das Substitutionsprodukt, in dem die beiden Wasserstoffatome der Amidgruppe durch

Quecksilber ersetzt sind. Durch das entstandene HNO_3 werden außerdem die Amidstickstoffatome protoniert, wobei aus Elektroneutralitätsgründen pro Amidstickstoff ein Nitration existieren muß. Da zwischen Quecksilber und Stickstoff eine kovalente Bindung entsteht, wird eine polymere Raumnetzstruktur oder Blattstruktur gebildet, in dem jeder Amidstickstoff über zwei Quecksilber mit zwei weiteren Amidstickstoffen verknüpft ist.



Bei der Mercurierung des trimeren Phosphornitrildiamids mit Quecksilber(II)-chlorid bzw. -bromid entsteht dagegen ein 2:1-Addukt (Amidgruppe zu Quecksilber(II)-chlorid bzw. -bromid), mit annähernd oktaedrischer Koordination (4+2) am Quecksilberatom.



Jedes Quecksilber(II)-chlorid bzw. -bromid fungiert als Bindeglied zwischen zwei Amidgruppen verschiedener Moleküle. Das heißt, jedes trimere Phosphornitrildiamid ist über sechs Quecksilber(II)-chlorid bzw. -bromid mit sechs weiteren Amidgruppen der drei bzw. sechs trimeren Phosphornitrildiamidmoleküle verknüpft. (Jedes Molekül bietet also entweder zwei am gleichen Phosphor gebundene Amidgruppen bzw. eine ebenso gebundene Amidgruppe zur Verknüpfung an).

7. Experimenteller Teil

7.1. Analysenmethoden und Meßverfahren

7.1.1. Quecksilberbestimmung

Zur Quecksilber(II)-Bestimmung wurden etwa 200 mg der Substanz in 10 ml heißer konzentrierter Salpetersäure gelöst. Nach der Neutralisation der Lösung mit 10%iger NaOH wurde Quecksilber nach dem bekannten komplexometrischen Verfahren bestimmt⁶⁴⁾.

Im Falle der Diquecksilber(I)-Verbindungen wurde die Substanz zunächst in heißer 2n Salpetersäure gelöst, dann mit 5% NaCl Lösung als Hg_2Cl_2 ausgefällt und gravimetrisch bestimmt⁶⁵⁾.

7.1.2. C-H-N-Bestimmung

Die Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff erfolgte nach den Methoden der Mikroelementaranalyse. zusätzlich zur üblichen Rohrfüllung wurde eine Falle mit Goldschwamm eingeschaltet, um eventuell mitgerissenes Quecksilbermetall zu binden.

7.1.3. Phosphorbestimmung

Phosphor wurde als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ gravimetrisch bestimmt, wobei Quecksilber durch Zugabe von EDTA komplex in Lösung gehalten wurde⁶⁶⁾.

7.1.4. Aufnahme der Infrarot-Spektren

Die Messung der Infrarotspektren der untersuchten Verbindungen erfolgte im Bereich von 4000 bis 200 cm^{-1} mit einem Perkin-Elmer-Doppelstrahl-Gitterspektrometer, Modell 621. Die Proben wurden als KBr-Preßlinge vermessen.

7.2. Darstellung der Verbindungen und Analysenwerte

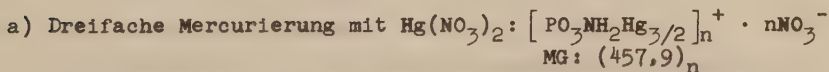
7.2.1. Darstellung der untersuchten Verbindungen

Zur Darstellung der mercurierten Produkte wurden die genannten stöchiometrischen Mengen der Reaktionspartner in den jeweils genannten Lösungsmitteln gelöst.

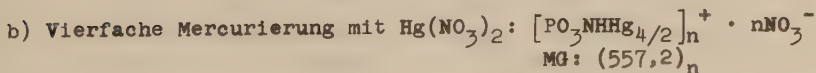
Die Quecksilbersalzlösung wurde im Reaktionsgefäß vorgelegt und die Lösung des Reaktionspartners bei Raumtemperatur unter starkem Rühren zugetropft. Dabei fielen die mercurierten Produkte als weiße Niederschläge aus. Nach etwa einstündigem Rühren wurden die Mercurierungsprodukte abgesaugt, erst mit Alkohol dann mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet.

7.2.2. Analysenwerte der untersuchten Verbindungen

A. Analysenwerte für Mercurierungsprodukte von Phosphorsäuremonoamid



	berechnet %	gefunden %
Hg	65,71	66,14
N	6,11	5,95
H	0,43	0,69
P	6,77	6,54



	berechnet %	gefunden %
Hg	72,00	71,82
N	5,02	4,85

H	0,18	0,21
P	5,56	5,43

c) Vierfache Mercurierung mit HgCl_2 : $[\text{PO}_3\text{NHHg}_{4/2}]_n^+ \cdot n\text{Cl}^-$
 MG: $(530,7)_n$

	berechnet %	gefunden %
Hg	75,59	76,64
N	2,64	2,81
H	0,19	0,31
P	5,84	6,02

d) Dreifache Mercurierung mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$: $[\text{PO}_3\text{NH}(\text{Hg}_2)_{3/2}]_n^+ \cdot n\text{NO}_3^-$
 MG: $(758,8)_n$

	berechnet %	gefunden %
Hg	79,30	79,56
N	3,69	3,64
H	0,26	0,28
P	4,08	4,17

e) Vierfache Mercurierung mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$: $[\text{PO}_3\text{NH}(\text{Hg}_2)_{4/2}]_n^+ \cdot n\text{NO}_3^-$
 MG: $(958,4)_n$

	berechnet %	gefunden %
Hg	83,72	81,95
N	2,92	3,34
H	0,10	0,38
P	3,23	3,40

B. Analysenwerte für Mercurierungsprodukte von Phosphorsäurediamid

a) Fünffache Mercurierung mit $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$: $[\text{PO}_2(\text{NH})_2\text{Hg}_{5/2}]_n^{2+} \cdot 2n\text{NO}_3^-$

MG: (718,5)_n

	berechnet %	gefunden %
Hg	69,79	70,04
N	7,79	7,61
H	0,28	0,49
P	4,31	4,27

b) Fünffache Mercurierung mit HgCl_2 : $[\text{PO}_2(\text{NH})_2\text{Hg}_{5/2}]_n^{2+} \cdot 2n\text{Cl}^-$

MG: (665,5)_n

	berechnet %	gefunden %
Hg	75,35	74,89
N	4,21	4,47
H	0,30	0,28
P	4,66	4,75

c) Fünffache Mercurierung mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$: $[\text{PO}_2(\text{NH})_2(\text{Hg}_2)_{5/2}]_n^{2+} \cdot 2n\text{NO}_3^-$

MG: (1220,0)_n

	berechnet %	gefunden %
Hg	82,21	82,43
N	4,59	4,46
H	0,16	0,38
P	2,54	2,47

C. Analysenwerte für Mercurierungsprodukte von Phosphorsäuretriamid

a) Sechsfache Mercurierung mit $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$: $[\text{PO}(\text{NH})_3\text{Hg}_{6/2}]_n^{3+} \cdot 3\text{nNO}_3^-$
 MG: (879,8)_n

	berechnet %	gefunden %
Hg	68,40	69,44
N	9,55	9,83
H	0,34	0,52
P	3,52	3,75

b) 1:1-Addukt mit HgCl_2 : $[\text{PO}(\text{NH}_2)_3 \cdot 3\text{HgCl}_2]_n$
 MG: (909,5)_n

	berechnet %	gefunden %
Hg	66,16	66,94
N	4,62	4,42
H	0,66	0,80
P	3,41	3,34

c) Sechsfache Mercurierung mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$: $[\text{PO}(\text{NH})_3(\text{Hg}_2)_{6/2}]_n^{3+} \cdot 3\text{nNO}_3^-$
 MG: (1481,6)_n

	berechnet %	gefunden %
Hg	81,23	81,34
N	5,67	5,59
H	0,20	0,21
P	2,09	2,02

D. Analysenwerte für Mercurierungsprodukte von Monoamido-phosphorsäurediphenylester

a) Zweifache Mercurierung mit $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$: $\left[\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{NHHg}_{2/2} \right]_n$
 MG: (447,6)_n

	berechnet %	gefunden %
Hg	44,82	43,20
C	32,17	31,20
N	3,13	3,37
H	2,23	3,34
P	6,92	6,34

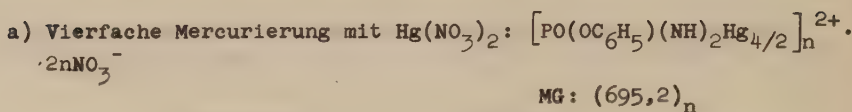
b) Substitutionsverbindung mit HgCl_2 : $\left[\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{NHHgCl} \right]$
 MG: (484,1)

	berechnet %	gefunden %
Hg	41,44	42,34
C	29,74	26,92
N	2,89	2,60
H	2,27	3,51
P	6,40	5,94

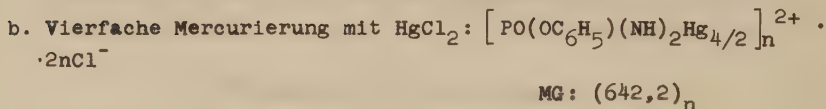
c) 1:1-Addukt mit HgCl_2 : $\left[\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{NH}_2 \cdot \text{HgCl}_2 \right]$
 MG: (520,5)

	berechnet %	gefunden %
Hg	38,54	39,71
C	27,66	25,69
N	2,69	2,53
H	2,30	3,50
P	5,95	5,73

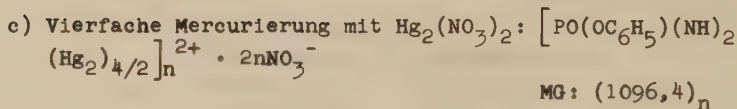
E. Analysenwerte für Mercurierungsprodukte von Diamido-phosphorsäurephenylester



	berechnet %	gefunden %
Hg	57,71	58,02
C	10,36	10,58
N	8,05	7,92
H	1,01	1,10
P	4,46	4,34



	berechnet %	gefunden %
Hg	62,47	63,14
C	11,21	10,77
N	4,36	3,80
H	1,09	1,41
P	4,82	4,54



	berechnet %	gefunden %
Hg	73,18	72,64
C	6,57	6,86
N	5,11	5,31
H	0,64	0,85
P	2,83	2,98

F. Analysenwerte für Mercurierungsprodukt von Monohydrazido-phosphorsäurediphenylester

Dreifache Mercurierung mit $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$: $\left[\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{H}_2\text{Hg}_{3/2} \right]_n^{2+} \cdot 2n\text{NO}_3^-$

MG: (687,9)_n

	berechnet %	gefunden %
Hg	43,74	44,36
C	20,93	20,97
N	8,14	8,15
H	1,74	2,55
P	4,51	4,63

G. Analysenwerte für Mercurierungsprodukt von Diamidophosphor-säuremonophenylester

Vierfache Mercurierung mit $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$: $\left[\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{N}_2\text{H}_2)_2\text{Hg}_{4/2} \right]_n^{2+} \cdot 2n\text{NO}_3^-$

MG: (725,2)_n

	berechnet %	gefunden %
Hg	55,32	55,84
C	9,93	9,83
N	11,58	10,70
H	1,24	2,08
P	4,27	4,17

H. Analysenwerte für Mercurierungsprodukt von N.N'-Bis(di-phenoxyphosphorsäure)-hydrazin

Zweifache Mercurierung mit $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$: $\left[\left\{ \text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2 \right\}_2\text{N}_2\text{H}_2\text{Hg}_{2/2} \right]_n^{2+} \cdot 2n\text{NO}_3^-$

MG: (820,6)_n

	berechnet %	gefunden %
Hg	24,44	24,94

C	35,10	33,98
N	6,82	6,72
H	2,68	2,14
P	3,78	3,61

I. Analysenwerte für Mercurierungsprodukte von trimerem Phosphornitrildiamid

- a) Zwölffache Mercurierung mit $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$: $\left[\left\{ \text{PN}(\text{NH})_2 \right\}_3 \text{Hg}_{12/2} \right]_n^{6+} \cdot 6\text{nNO}_3^-$
 MG: $(1800,6)_n$

	berechnet %	gefunden %
Hg	66,84	66,81
N	11,66	11,78
H	0,33	0,73
P	5,16	5,22

- b) 1:2-Addukt mit HgCl_2 : $\left[\text{PN}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{HgCl}_2 \right]_n$
 MG: $(1045,5)_n$

	berechnet %	gefunden %
Hg	57,56	58,44
N	12,05	11,83
H	1,15	1,52
P	8,89	8,95

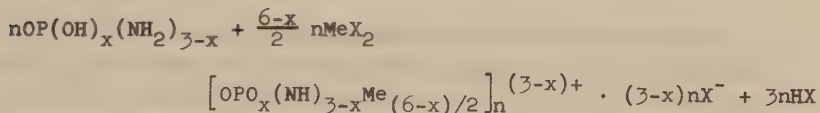
- c) 1:2-Addukt mit HgBr_2 : $\left[\text{PN}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{HgBr}_2 \right]_n$
 MG: $(1312,2)_n$

	berechnet %	gefunden %
Hg	45,86	45,17
N	9,60	10,19
H	0,91	1,38
P	7,09	7,24

8. Zusammenfassung

Um die Reihe der mercurierten Derivate von Oxosäureamiden zu vervollständigen, wurden zahlreiche Phosphor-Stickstoff-Verbindungen systematisch mit verschiedenen Quecksilbersalzen zur Reaktion gebracht und analytisch und spektroskopisch untersucht.

Die Totalmercurierungen von Phosphorsäureamiden mit Quecksilbersalzen führen zur protonierten Substitutionsverbindungen. Folgende allgemeine Reaktionsgleichung gilt für diese Umsetzungen:



$$x = 0, 1, 2$$

$$\text{Me} = \text{Hg}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$$

$$\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^- \quad (\text{ausgenommen } \text{Hg}_2\text{Cl}_2)$$

Bei Teilmercurierungen entstehen je nach angewandten Molverhältnissen Produkte verschiedenen Substitutionsgrades.

Alle auf diesem Weg erhältlichen Mercurierungsprodukte weisen Raumnetzstruktur oder Blattstruktur mit vierbindigen Stickstoffatomen auf, in denen aus Elektroneutralitätsgründen im Gitter ein Anion (Nitrat- bzw. Chlorid-Ion) pro Stickstoffatom existiert.

Eine Ausnahme bildet nur die Mercurierung von Phosphorsäuretriamid mit Quecksilber(II)-chlorid. Dieses Mercurierungsprodukt wurde als 1:1-Addukt (Molverhältnis von HgCl_2 zur NH_2 -Gruppe identifiziert, in dem das Quecksilber tetraedrisch koordiniert ist.

Es wurden folgende Mercurierungsprodukte der Phosphorsäureamide dargestellt und sowohl analytisch als auch spektrometrisch im Bereich von $4000-300\text{ cm}^{-1}$ charakterisiert:

A) Mercurierungsprodukte von Phosphorsäuremonoamid

- a₁) Dreifache Mercurierung mit $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$: $\frac{3}{n}[\text{PO}_3\text{NH}_2\text{Hg}_{3/2}]^+ \cdot n\text{NO}_3^-$
a₂) Vierfache Mercurierung mit $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$: $\frac{3}{n}[\text{PO}_3\text{NHHg}_{4/2}]^+ \cdot n\text{NO}_3^-$
b₁) Dreifache Mercurierung mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$: $\frac{3}{n}[\text{PO}_3\text{NH}_2(\text{Hg}_2)_{3/2}]^+ \cdot n\text{NO}_3^-$
b₂) Vierfache Mercurierung mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$: $\frac{3}{n}[\text{PO}_3\text{NH}(\text{Hg}_2)_{4/2}]^+ \cdot n\text{NO}_3^-$
c) Vierfache Mercurierung mit HgCl_2 : $\frac{3}{n}[\text{PO}_3\text{NHHg}_{4/2}]^+ \cdot n\text{Cl}^-$

B) Mercurierungsprodukte von Phosphorsäurediamid

- a) Fünffache Mercurierung mit $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$: $\frac{3}{n}[\text{PO}_2(\text{NH})_2\text{Hg}_{5/2}]^{2+} \cdot 2n\text{NO}_3^-$
b) Fünffache Mercurierung mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$: $\frac{3}{n}[\text{PO}_2(\text{NH})_2(\text{Hg}_2)_{5/2}]^{2+} \cdot 2n\text{NO}_3^-$
c) Fünffache Mercurierung mit HgCl_2 : $\frac{3}{n}[\text{PO}_2(\text{NH})_2\text{Hg}_{5/2}]^{2+} \cdot 2n\text{Cl}^-$

C) Mercurierungsprodukte von Phosphorsäuretriamid

- a) Sechsfache Mercurierung mit $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$: $\frac{3}{n}[\text{PO}(\text{NH})_3\text{Hg}_{6/2}]^{3+} \cdot 3n\text{NO}_3^-$
b) Sechsfache Mercurierung mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$: $\frac{3}{n}[\text{PO}(\text{NH})_3(\text{Hg}_2)_{6/2}]^{3+} \cdot 3n\text{NO}_3^-$
c) 1:1-Addukt mit HgCl_2 : $\frac{3}{n}[\text{PO}(\text{NH})_3 \cdot 3\text{HgCl}_2]$

Um Verknüpfungsmöglichkeiten einzuschränken wurden auch die veresterten Phosphorsäureamide mercuriert.

Die Umsetzungen von Diamidophosphorsäurephenylester mit Quecksilbersalzen ergaben folgende protonierte Substitutionsverbindungen:

- a) Vierfache Mercurierung mit $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$: $\frac{3}{n}[\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{NH})_2\text{Hg}_{4/2}]^{2+} \cdot 2n\text{NO}_3^-$

- b) Vierfache Mercurierung mit HgCl_2 : $\frac{3}{n} \left[\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{NH})_2\text{Hg}_{4/2} \right]^{2+} \cdot 2\text{nCl}^-$
- c) Vierfache Mercurierung mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$: $\frac{3}{n} \left[\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{NH})_2\text{Hg}_2 \right]^{2+} \cdot 2\text{nNO}_3^-$

Der Monoamidophosphorsäurediphenylester zeigt (auf Grund des induktiven Effektes der beiden Phenoxygruppen) bei der Umsetzung mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ keine Reaktion; dagegen reagiert er mit $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Dabei entsteht eine nichtprotonierte Substitutionsverbindung der Zusammensetzung $\frac{1}{n} \left[\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{NHg}_{2/2} \right]$ mit polymerer Kettenstruktur, in der das Stickstoffatom dreibindig auftritt.

Bei der Umsetzung mit HgCl_2 wurde je nach der Reaktionsdauer sowohl ein 1:1-Addukt $\left[\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{NH}_2 \cdot \text{HgCl}_2 \right]$ als auch eine Substitutionsverbindung $\left[\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{NHgCl} \right]$ erhalten.

Als weitere Spezies wurden die Mercurierungsprodukte der veresterten Phosphorsäurehydrazide untersucht.

Bei der Umsetzung von Monohydrazidophosphorsäurediphenylester, Dihydrazidophosphorsäuremonophenylester und N.N'-Bis(diphenoxyphosphorsäure)-hydrazin mit $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ wurden folgende Mercurierungsprodukte erhalten:

- a) Dreifache Mercurierung bei Monohydrazid:
 $\frac{3}{n} \left[\text{OP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{H}_2\text{Hg}_{3/2} \right]^{2+} \cdot 2\text{nNO}_3^-$
- b) Vierfache Mercurierung bei Dihydrazid:
 $\frac{3}{n} \left[\text{OP}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{N}_2\text{H}_2)_2\text{Hg}_{4/2} \right]^{2+} \cdot 2\text{nNO}_3^-$
- c) Zweifache Mercurierung bei N.N'-Bis(diphenoxyphosphorsäure)-hydrazin:
 $\frac{1}{n} \left[\text{OP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{H}_2\text{Hg}_{2/2} \right]^{2+} \cdot 2\text{nNO}_3^-$

Das Mercurierungsprodukt des N.N'-Bis(diphenoxyphosphorsäure)-hydrazin (c) weist eine Kettenstruktur mit vierbindigen Stickstoffatomen auf.

Weitere Untersuchungen galten den Mercurierungsprodukten von trimerem Phosphornitrildiamid. Die Mercurierung mit $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ergab wiederum eine protonierte Substitutionsverbindung folgender Zusammensetzung $n \left[\text{PN}(\text{NH})_2 \cdot \frac{1}{2} \text{Hg}_{12/2} \right]^{6+} \cdot 6n\text{NO}_3^-$, in der eine Blattstruktur mit vierbindigen Stickstoffatomen der NH_2 -Gruppe wahrscheinlich ist. Dagegen entsteht bei der Umsetzung mit HgCl_2 bzw. HgBr_2 ein 1:2-Addukt (Molverhältnis von HgCl_2 bzw. HgBr_2 zur NH_2 -Gruppe) der Zusammensetzung $n \left[\left\{ \text{PN}(\text{NH}_2)_2 \right\}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{HgCl}_2 \right]$ bzw. $n \left[\left\{ \text{PN}(\text{NH}_2)_2 \right\}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{HgBr}_2 \right]$, in dem das Quecksilberatom oktaedrisch von zwei NH_2 -Gruppen und vier Chloratomen koordiniert ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehr als zwanzig Mercurierungsprodukte von Phosphorsäure-amiden, -hydraziden und trimerem Phosphornitrildiamid neu synthetisiert und schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Dabei erwies sich die Reindarstellung der Ausgangsverbindungen bereits als schwieriges Problem. Eine weitere Stützung der Strukturvorschläge durch röntgenographische Untersuchungen konnte nicht erfolgen, da sich die Verbindungen als röntgenamorph herausstellten. Die Charakterisierung der mercurierten Derivate von Oxosäureamiden wurde damit für das Gebiet der Phosphorsäureamide beträchtlich erweitert.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- 1) H. LEY und H. KISSEL:
Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 1358 (1899)
- 2) H. LEY und K. SCHAEFER:
Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 1309 (1902)
- 3) W. KUTZELNIGG und R. MECKE:
Spectrochim. Acta 18, 549 (1962)
- 4) K. BRODERSEN und L. KUNKEL:
Z. anorg. allg. Chem. 298, 34 (1959)
- 5) B. KAMENAR und D. GRDENIC:
Inorg chim. Acta (Padova) 3, 25 (1969)
- 6) A. ZOBER:
Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1969)
- 7) G. NARDELLI:
Gazz. chim. Ital. 87, 1226 (1957)
- 8) N. S. ANTONENKO und A. NUGER:
Z. anorg. chim. II, 578 (1966)
- 9) K. BRODERSEN:
Habilitationsschrift, Universität Tübingen (1957)
- 10) K. BRODERSEN, L. STUMPP und G. KRAUSS:
Chem. Ber. 93, 375 (1960)
- 11) J. THIELE, A. LACHMANN:
Ann. Chem. 288, 267 (1895)
- 12) J. A. YOUNG, W. S. DURELL und R. D. DRESDNER:
J. Amer. chem. Soc. 84, 2105 (1962)
- 13) F. FEIGL und A. SUCHARIPA:
Z. analyt. Chem. 67, 134 (1952)
- 14) E. GLEDITSCH und TH. F. EGIDIUS:
Z. anorg. allg. Chem. 226, 265 (1936)

- 15) L. NIJSSEN und W. N. LIPSCOMB:
J. Amer. chem. Soc. 74, 2113 (1952)
- 16) A. MEUWSEN und M. LÖSEL:
Z. anorg. allg. Chem. 271, 217 (1953)
- 17) A. MEUWSEN und F. SCHLOSSNAGEL:
Z. anorg. allg. Chem. 271, 226 (1953)
- 18) K. BRODERSEN und L. KUNKEL:
Chem. Ber. 91, 2698 (1958)
- 19) T. H. WIRTH und N. DAVIDSON:
J. Amer. chem. Soc. 86, 4314 (1964)
- 20) J. LIMMER:
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1972)
- 21) D. BREITINGER und K. BRODERSEN und J. LIMMER:
Chem. Ber. 103, 2388 (1970)
- 22) R. KLEMENT und O. KOCH:
Chem. Ber. 87, 333 (1954)
- 23) R. KLEMENT und K. H. BECHT:
Z. anorg. allg. Chem. 254, 217 (1947)
- 24) E. STEGER:
Z. anorg. allg. Chem. 309, 304 (1961)
- 25) F. A. MILLER und C. H. WILKINS:
Anal. Chem. 24, 1253 (1952)
- 26) J. FREI und E. STEGER:
Z. anorg. allg. Chem. 342, 196 (1966)
- 27) J. V. PUSTINGER, W. T. CAVE und M. L. NIELSEN:
Spectrochim. Acta, 15, 909 (1959)
- 28) G. F. SVATOS, C. CURRAN und J. V. QUAGLIANO:
J. Amer. Chem. Soc. 77, 6159 (1955)
- 29) N. H. STOKES:
Amer. Chem. J. 16, 123 (1894)

- 30) I. R. KLEMENT, G. BIBERACHER und V. HILLE:
Z. anorg. allg. Chem. 289, 80 (1957)
- 31) E. STEGER und G. MILCHNER:
Z. anorg. allg. Chem. 333, 38 (1964)
- 32) E. STEGER und K. LUNKWITZ:
Z. anorg. allg. Chem. 316, 293 (1962)
- 33) R. KLEMENT und O. KOCH:
Chem. Ber. 87, 333 (1954)
- 34) R. KLEMENT und L. BENEK:
Z. anorg. allg. Chem. 287, 12 (1956)
- 35) M. GOEHRING und K. NIEDENZU:
Chem. Ber. 89, 1768 (1956)
- 36) E. STEGER:
Z. anorg. u. allg. Chem. 310, 114-20 (1961)
- 37) E. STEGER:
Z. Elektrochem. 61, 1004-7 (1957)
- 38) E. STEGER und K. LUNKWITZ:
Z. anorg. allg. Chem. 313, 262 (1962)
- 39) H. SIEBERT:
Z. anorg. allg. Chem. 289, 15 (1957)
- 40) R. C. EVANS, F. G. MANN, H. S. PEISER und D. PURDIE:
J. chem. Soc. (London) 1940, 1209
- 41) R. C. CASS, G. E. COATES und R. G. HAYTER:
J. chem. Soc. (London) 1955, 4007
- 42) G. B. DEACON, J. H. S. GREEN und D. J. HARRISON:
Spectrochim. Acta 24, 1921 (1968)
- 43) G. B. DEACON und J. H. S. GREEN:
Spectrochim. Acta 25, 355 (1969)
- 44) I. S. AHUJA und P. RASTOGI:
J. chem. Soc. (London) 1970, 378
- 45) L. S. D. GLASSER, L. INGRAM, M. C. KING und G. P. MACQUILLAN:
J. chem. Soc. (London) 1969, 2501

- 46) G. B. DEACON und J. H. S. GREEN:
Chem. Commun. (1966), 629
- 47) N. H. STOKES:
Amer. chem. J. 15, 198 (1893)
- 48) N. B. COLTHUP:
J. Opt. Soc. Amer. 40, 397 (1950)
- 49) L. J. BELLAMY und L. BEECHER:
J. chem. Soc. 1953, 728
- 50) D. E. C. CORBRIDGE:
J. Appl. Chem. (London) 6, 456 (1956)
- 51) L. C. THOMAS und R. A. CHITTENDEN:
Chem. Ind. (London) 1961, 1913
- 52) A. C. CHAPMAN und R. HARPER:
Chem. Ind. (London) 1962, 985
- 53) L. J. BELLAMY und L. BEECHER:
J. chem. Soc. (London) 1952, 1701
- 54) N. H. STOKES:
Amer. chem. J. 16, 123 (1894)
- 55) I. R. KLEMENT, G. BIBERACHER und V. HILLE:
Z. anorg. allg. Chem. 289, 80 (1957)
- 56) F. K. BUCHTER, B. E. DEUTERS, W. GERRARD, E. F. MOONEY,
R. A. ROTHENBURG und H. A. WILLIS:
Spektrochim. Acta 20, 759 (1964)
- 57) F. EPHRAIM und M. SACKHEIM:
Ber. Deut. Chem. Ges. 44, 3416 (1911)
- 58) L. F. AUDRIETH, R. GHER und W. C. SMITH:
J. org. Chem. 20, 1288 (1955)
- 59) R. KLEMENT und K. O. KNOLLMÜLLER:
Chem. Ber. 93, 834 (1960)
- 60) D. B. SOWERBY und L. F. AUDRIETH:
Chem. Ber. 94, 2670 (1961)

61) L. W. DAASCH:

J. Amer. chem. Soc. 76, 3403 (1954)

62) S. CALIFANO und A. RIPAMONTI:

J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 497 (1962)

63) S. CALIFANO:

J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 490 (1962)

64) Firmenschrift E. MERCK AG Darmstadt:

Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit
Titriplex

65) G. MÜLLER:

Praktikum der quantitativen chemischen Analyse.
S. Hirzel Verlag, Leipzig (1966)

66) H. LUX:

Praktikum der quantitativen anorganischen
Analyse. J. F. Bergmann Verlag, München (1963)

LEBENS LAUF

Valoutia Gasparianse

geboren am 19. Oktober 1937 in Ghazwine (Iran) als Sohn
des Geschäftsmannes Josef Gasparianse und seiner Ehe-
frau Polia.

1945 - 1952 Raffi-Grundschule in Ghazwine (Iran)

1952 - 1957 Realschule Schahpur in Rescht (Iran)

Reifezeugnis dieser Schule vom 21. 5. 1957

Sommer-Semester 1958 Beginn des Medizinstudiums an der
Rheinischen Friedrich-Wilhelm-Universität Bonn

Winter-Semester 1963/64 Beginn des Chemiestudiums an
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Vordiplom am 1. 2. 1967

Diplom-Hauptprüfung am 25. 1. 1971

Januar 1970 - Dezember 1971 studentische Hilfskraft

Ab Januar 1972 wissenschaftliche Hilfskraft mit der
Wahrnehmung der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen
Assistenten am Institut für anorganische Chemie I der
Universität Erlangen-Nürnberg.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990